

Untersuchung der Kristallisation von Polyvinylidenfluorid und seiner Polymorphie durch Fällung und aus der Schmelze

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

M. Sc. Cathrin Härter

aus Frankfurt am Main, Deutschland

genehmigt von der
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

13.01.2021

Dekan

Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer

Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr. rer. nat. Johannsmann

Betreuerin

Prof. Dr. rer. nat. Sabine Beuermann

Gutachter

Prof. Dr. rer. nat. Alfred Weber

*Wissenschaft ist nicht die Wahrheit,
aber sie ist die beste Näherung,
die uns zur Verfügung steht.*

Dr. Mai Thi Nguyen-Kim

Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Insbesondere danke ich Frau Prof. Dr. Sabine Beuermann für die Betreuung dieser Arbeit, die hilfreichen Anregungen, die Korrekturen, die Unterstützung, sowie das stetige Interesse am Fortgang dieser Arbeit und für die Möglichkeit, meine Ergebnisse auf internationalen Konferenzen vorstellen zu dürfen.

Herrn Prof. Dr. Alfred Weber danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats und seinen Mitarbeitern Frau Aurina Martines, Frau Peggy Knospe und Herr Jens Wiegmann für Untersuchungen mittels XRD, FTIR-TGA, TEM und Versprühungsexperimente.

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Technische Chemie danke ich herzlich für ihre freundliche Unterstützung im Rahmen dieser Doktorarbeit und die schöne gemeinsame Zeit. Ebenfalls danke ich Frau Ulrike Koecher und Frau Martina Heinz für ihre Analysen. Insbesondere danke ich Herrn Martin Schwedes für die Durchführung der zahlreichen DSC-Messungen und Herrn Dr. Drache für die wissenschaftlichen Diskussionen und die Einführung in die Varianzanalyse. Weiterhin bedanke ich mich bei den von mir betreuten Studenten, hierbei vor allem Frau Qijun Xie und Herr Xihao Wu, die einen Teil der hier vorgestellten Daten mit mir zusammen gewonnen haben. Herrn Felix Lederle danke ich für die Zusammenarbeit und die Synthese eines Blockcopolymers, welches in dieser Arbeit verwendet wurde. Ebenso danke ich Herrn Dr. Florian Brandl und Herrn Jan Schwaderer für die Synthese des PVDFs. Frau Dr. Nahal Wesemann danke ich für ihre Vorarbeit und ihre Simulationen auf dem Gebiet der Blockcopolymersynthese.

Mein Dank gilt auch Dr. Arne Langhoff für die Einweisung in das Rasterkraftmikroskop und einige hilfreiche Diskussionen und Prof. Dr. Jörg Adams für einige XRD-Messungen.

Ich danke auch dem Land Niedersachsen, dem Georg Lichtenberg Stipendium und der TU Clausthal, welche die Finanzierung dieser Arbeit übernahmen.

Ich danke für die Unterstützung dieser Dissertation im Rahmen des Promotionsprogramms „Self-organizing multifunctional structures for adaptive high performance light-weight constructions“ beim Niedersächsischen Ministerium für Wissenschaft und Kultur. Dieses koordinierte Programm findet im Rahmen des Campus Funktionswerkstoffe und -strukturen (<https://www.campus-fws.de/de/>), welches eine Einrichtung der Technischen Universität Clausthal (TUC) in Zusammenarbeit mit dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt

(DLR) in Braunschweig, der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin und der Technischen Universität Braunschweig (TU BS) ist, statt.

Ganz besonders danke ich meiner Familie und meinem Ehemann David Härter, die mir das Studium erst ermöglicht haben und die mich auf meinem Weg durch das Studium begleitet haben. Ebenfalls danke ich Ruth Prestel, Clarissa Prestel und Andrea Härter für die Rechtschreibkorrektur der Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung	1
2 Einleitung und Zielstellung	5
3 Theoretische Grundlagen	7
3.1 Erläuterung wichtiger Begriffe	7
3.2 PVDF und seine kristallinen Phasen	7
3.3 Theorien zur Kristallisation von Polymeren.....	12
3.3.1 Einführung	12
3.3.2 Phasenseparation von Blends und Blockcopolymeren in der Schmelze.....	16
3.3.3 Selbstnukleation von Polymeren in der Schmelze.....	19
3.3.4 Domänen der Polymerschmelze	19
3.3.5 Fraktionierung der kristallinen Lamellen mittels sukzessiver Selbstnukleation und Annealing Experimenten (SSA-Experimente) aus der Schmelze.....	20
3.4 Synthese der Blockcopolymere mittels freier radikalischer Polymerisation.....	25
4 Experimenteller Teil.....	27
4.1 Verwendete Chemikalien	27
4.2 Charakterisierungsmethoden und verwendete Geräte	29
4.2.1 UV-Lichtquelle	29
4.2.2 Photoakustische Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR-PAS)	29
4.2.3 Größenausschluss-Chromatographie (GPC).....	33
4.2.4 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR).....	33
4.2.5 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	37
4.2.6 Thermogravimetrische Analyse (TGA)	41
4.2.7 Röntgendiffraktometrie (XRD).....	41
4.2.8 Software	42
4.3 Synthese und Kristallisationsbedingungen.....	42
4.3.1 Kristallisationsmethoden.....	42
4.3.2 Herstellung von PVDF Blends.....	45

4.3.3 Synthese von PVDF Blockcopolymeren	45
5 Ergebnisse und Diskussion.....	49
5.1 Kristallisation aus der Schmelze mittels Standard-DSC Untersuchungsmethode.....	50
5.1.1 Untersuchungen von PVDF/PMMA und PVDF/PS Blends und ihren Blockcopolymeren	52
5.1.1.1 Kristallinität (X_C).....	52
5.1.1.2 Kristalline Phase des PVDFs bei der Kristallisation aus der Schmelze	56
5.1.1.3 Schmelztemperatur (T_m).....	59
5.1.1.4 Unterkühlung (ΔT_U) – Tendenz der Keimbildungsgeschwindigkeit.....	70
5.1.1.5 Breite des Kristallisationspeaks (ΔT_C) – Tendenz der Gesamtkristallisationsgeschwindigkeit	73
5.1.1.6 Zusammenfassung	77
5.1.2 Blends von PVDF Homopolymer und PVDF/PMMA Blockcopolymer.....	78
5.1.2.1 Schmelztemperatur (T_m).....	79
5.1.2.2 Kristallinität (X_C).....	80
5.1.2.3 Zusammenfassung	82
5.2 Fraktionierte Kristallisation aus der Schmelze – Die SSA-Methode	82
5.2.1 SSA-Methoden Entwicklung	83
5.2.1.1 Starttemperatur	85
5.2.1.2 DSC-Dauermessung – Test auf Wiederverwendbarkeit einer Probe	87
5.2.1.3 Erste Annealingtemperatur ($T_{S,1}$)	89
5.2.1.4 Ermittlung von $T_{S,ideal}$ mittels Selbstnukleationsexperimenten (SN-Experimenten)	91
5.2.1.5 Fraktionierungsfenster (ΔT_S).....	94
5.2.1.6 Anzahl der Zyklen.....	96
5.2.1.7 Probengewicht und Heiz- und Kühlgeschwindigkeit.....	98
5.2.1.8 Haltezeiten.....	100
5.2.1.9 Tiefsttemperatur (T_{Cool})	104

5.2.1.10 Zusammenfassung der SSA-Methodenentwicklung für PVDF	105
5.2.2 Übersicht der Ergebnisse der SSA-Experimente	106
5.2.2.1 Abhängigkeit der Kristallisationskeimdichte von der Annealingtemperatur ($T_{s,1}$).....	106
5.2.2.2 Analyse der Mikrophasenstruktur von verschiedenen PVDF Blockcopolymeren mittels SSA.....	110
5.2.2.3 Bestimmung der kristallinen Phase von PVDF Homopolymer nach SSA....	123
5.2.2.4 Berechnung der Lamellendicke der mittels SSA gewonnenen Fraktionen...	128
5.2.2.5 Untersuchung von Verzweigungen des PVDFs mittels SSA.....	132
5.2.2.6 Zusammenfassung der SSA-Ergebnisse.....	136
5.3 Fällungskristallisation.....	137
5.3.1 Einfluss von PVDF Blockcopolymer, Blend und PVDF Homopolymer auf die Fällungskristallisation	138
5.3.2 Einfluss der Ionenkonzentration des Fällungsmittels auf die Ausbildung der kristallinen Phasen des PVDFs	143
5.3.3 Einfluss der Iod-Endgruppe von PVDF Homopolymer auf die β -Phase	146
5.3.4 Einfluss von PMMA im PVDF/PMMA Blend auf die β -Phase	149
5.3.5 Untersuchung der Schmelzenthalpie der β -Phase mit der Standard-DSC	151
5.3.6 β -Phasenbildung in Abhängigkeit vom Lösemittel.....	154
5.3.7 Vergrößerung der Grenzschicht durch Versprühen	157
5.3.8 Theorie zur Bildung der β -Phase durch Fällungskristallisation.....	160
6 Ausblick	166
7 Verzeichnisse	167
7.1 Abkürzungsverzeichnis	167
7.2 Literaturverzeichnis	173
9 Anhang	186

1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Kristallisation von Polyvinylidenfluorid (PVDF) untersucht. Es zeigten sich große Unterschiede bei den verschiedenen Kristallisationsmethoden, der Fällungskristallisation und der Kristallisation aus der Schmelze und ihren Kristallisationsbedingungen in Bezug auf das Kristallisationsverhalten, die Kristallinität, die Schmelztemperatur und die kristalline Phase des PVDFs. Ebenfalls zeigte sich, dass es große Unterschiede bei den untersuchten Systemen PVDF mit Polymethylmethacrylat (PMMA), PVDF mit Polystyrol (PS) und PVDF mit Poly-4-Vinylpyridin (P4VP) gibt.

Zuerst wurden PVDF Homopolymere, PVDF/PMMA und PVDF/PS Blockcopolymere und ihre Blends nach der Kristallisation aus der Schmelze untersucht. Blockcopolymere und Blends eines Systems zeigten eine sehr ähnliche Abnahme der Kristallinität mit steigendem Anteil an amorphem Polymer, dieses kann auf eine „Verdünnung“ des kristallinen PVDFs zurückgeführt werden. Nach der Kristallisation aus der Schmelze fand sich eine Mischung aus α - und β -Phase mit dominierender α -Phase für PVDF Homopolymere, PVDF/PS Blockcopolymere und ihre Blends. Für PVDF/PMMA Blockcopolymere und Blends wurde hingegen ein leicht erhöhter Anteil β -Phase gefunden, dieses lässt sich durch starke intermolekulare Wechselwirkung des PMMAs mit dem PVDF erklären. Bei den untersuchten Blockcopolymeren und den kompatiblen PVDF/PMMA Blends reduzierte sich die Schmelztemperatur mit zunehmendem amorphem Polymer. Im Vergleich dazu blieb die Schmelztemperatur der unverträglichen PVDF/PS Blends ungefähr konstant. Dieser Unterschied kann durch die gute Mischbarkeit der Blockcopolymere und des kompatiblen PVDF/PMMA Blendsystems erklärt werden. An Hand der gemessenen Unterkühlung lässt sich eine Tendenz der Keimbildungsgeschwindigkeit von Polymeren ablesen. Es zeigte sich, dass PVDF/PMMA Blockcopolymere und Blends ungefähr gleichermaßen in der Lage sind Kristallisationskeime auszubilden. Die gemessene Unterkühlung stieg an bzw. die Keimbildungsgeschwindigkeit nahm mit dem Anteil an PMMA ab. Es zeigte sich, dass die gebildeten Kristallisationskeime vermutlich auf das PVDF im PVDF/PMMA System zurückzuführen sind und quasi durch das PMMA verdünnt wurden. Bei den PVDF/PS Blockcopolymeren und Blends zeigte sich allgemein eine geringere Unterkühlung und somit eine schnellere Keimbildungsgeschwindigkeit, welche unabhängig vom PS und PVDF Anteil ist. Im PVDF/PS System schienen sowohl das PS als auch das PVDF zur Keimbildung beizutragen, möglicherweise sind PVDF und PS bereits so inkompatibel, dass PVDF auf den Fremdoberflächen des PS kristallisierte. Für die Gesamtkristallisationsgeschwindigkeit, die sich aus der Keimbildungsgeschwindigkeit und der

Kristallwachstumsgeschwindigkeit zusammensetzt, gilt je geringer die Breite des Kristallisationspeaks desto schneller ist die Gesamtkristallisationsgeschwindigkeit. Im PVDF/PMMA System zeigten die Blockcopolymere jedoch im Vergleich zu den Blends mit steigendem PMMA Anteil eine deutlich reduzierte Gesamtkristallisationsgeschwindigkeit. Die Kristallisationsgeschwindigkeit nimmt allgemein mit steigender Kettenlänge ab, da auch die Diffusionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Molekulargewicht abnimmt. Daher lässt sich der Unterschied bei den PVDF/PMMA Blockcopolymeren und Blends durch die Herstellung der Proben erklären: Bei den Blends wurde nur die Menge an Polymer und nicht die Kettenlänge der verwendeten Polymere gesteigert, um das molare Verhältnis zu variieren und somit einen größeren molaren PMMA Anteil im Blend zu erhalten. Die zugehörigen PVDF/PMMA Blockcopolymere wiesen synthesebedingt bei gleichem molarem Verhältnis eine deutlich längere Kettenlänge als die Blends auf. Sowohl die PVDF/PS Blends als auch die Blockcopolymere zeigten hingegen im Vergleich zum PVDF/PMMA System sehr schmale Kristallisationspeaks und daher eine hohe Gesamtkristallisationsgeschwindigkeit. Dieses konnte zum einen durch die bereits sehr hohen Keimbildungsgeschwindigkeiten erklärt werden, welche eventuell so schnell waren, dass sie die Gesamtkristallisationsgeschwindigkeit dominierend beeinflussen konnten oder zum anderen dadurch, dass auf Grund der Unverträglichkeit von PVDF und PS bereits Mikrophasenseparation in der Schmelze auftrat, was quasi einen Diffusionsvorteil bei der Kristallisation mit sich brachte, da sich bereits mehrere PVDF und PS Ketten in Domänen in der Schmelze häuften. Es zeigte sich, dass es sich bei PVDF/PMMA und PVDF/PS um zwei Systeme mit großen Unterschieden im Kristallisationsverhalten aus der Schmelze von Blockcopolymeren und Blends handelt.

Ebenfalls wurden im Rahmen dieser Arbeit Blends von einem PVDF/PMMA Blockcopolymer und verschiedenen PVDF Homopolymeren untersucht, um herauszufinden wie sich die Eigenschaften von Blockcopolymeren durch das Blenden mit PVDF Homopolymer verändern ließ. Die Schmelztemperatur ließ sich durch das Blenden mit PVDF Homopolymer mit einer hohen molaren Masse deutlich erhöhen. Je größer der PVDF Homopolymer Anteil im PVDF/PMMA Blockcopolymer/PVDF Homopolymer Blendsystem, desto höher war auch die gemessene Schmelztemperatur. Die Kristallinität konnte ebenfalls durch das Blenden mit PVDF Homopolymer erhöht werden. Jedoch spielte in Bezug auf die Kristallinität die molare Masse des verwendeten PVDF Homopolymers nur eine untergeordnete Rolle. In dieser Arbeit zeigte sich deutlich, dass die Eigenschaften Kristallinität und Schmelztemperatur eines PVDF/PMMA Blockcopolymeres durch das Blenden mit PVDF Homopolymer variiert und somit der Anwendung angepasst werden können.

Mittels sukzessiver Selbstnukleation und Annealing (SSA) können Polymere thermisch auf Basis der Länge der kristallinen Sequenzen der Polymerketten fraktioniert werden. Die Kristallisation erfolgt bei der SSA ebenfalls aus der Schmelze. In der vorliegenden Arbeit konnte erfolgreich eine SSA-Methode zur Analyse von PVDF entwickelt werden. Mit dieser Methode wurden verschiedene PVDF Blockcopolymere auf Mikrophasenseparation untersucht. Mit der optimierten SSA-Methode konnten erfolgreich die Schmelztemperaturverteilungen der kristallinen Lamellen von verschiedenen PVDF Homopolymeren analysiert werden. Aus der Schmelztemperaturverteilung der verschiedenen kristallinen Lamellen und mit Hilfe der Gibbs-Thomson Gleichung konnte die Lamellendickenverteilung bestimmt werden. Es wurde eine hohe Übereinstimmung der erhaltenen durchschnittlichen PVDF Lamellendicken mit der Literatur gefunden. Auch konnte PVDF Homopolymer erfolgreich qualitativ auf Verzweigungen mittels der zuvor optimierten SSA-Methode analysiert werden. Mittels optimierter Selbstnukleierungsexperimente (SN-Experimente), welche aus nur einem Zyklus der SSA bestehen, konnte erfolgreich die Anreicherung von homogenen Keimen der PVDF Polymerketten durch die SSA-Behandlung gezeigt werden. Insgesamt zeigte sich die SSA als geeignetes Werkzeug um PVDF Homopolymere thermisch zu fraktionieren und auf die kristallinen Sequenzen der Polymerketten zu untersuchen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte zum ersten Mal gezeigt werden, dass β -phasiges PVDF Homopolymer und Blends durch Fällungskristallisation gebildet werden können. Es konnte gezeigt werden, dass keine Wechselwirkung mit einem anderen Polymer in Form eines Blockcopolymers oder Blends nötig ist, um die β -Phase auszubilden, da auch PVDF Homopolymer mittels Fällungskristallisation in β -Phase kristallisieren konnte. In dieser Arbeit zeigte sich vielmehr, dass die Ausbildung der β -Phase des PVDFs in erster Linie von den Kristallisationsbedingungen abhängig ist. Es zeigte sich, dass die ausgebildete Menge an β -Phase sehr stark von der Ionenkonzentration des Fällungsmittels abhängig ist. Auch die Wahl des Lösemittels zeigte einen jedoch geringeren Einfluss auf die Ausbildung der β -Phase des PVDFs, dieses konnte auf unterschiedlich gute Quellung der PVDF Ketten durch die verschiedenen Lösemittel zurückgeführt werden. Auf Grund der Experimente konnte erfolgreich eine Theorie zur Ausbildung der β -Phase des PVDFs aufgestellt werden. In der Theorie orientieren sich die PVDF Polymerketten in β -Phase in einem elektrischen Feld, welches an der Grenzschicht zwischen Lösemittel und Fällungsmittel durch die Wechselwirkung mit den Ionen des Fällungsmittels entsteht. Die PVDF Polymerketten werden dann nach der Orientierung an der Grenzschicht durch das anschließende Ausfällen in der all-

trans (TTT) Konformation der β -Phase fixiert und somit kristallisiert. Es konnte mit der optimierten Fällungskristallisation eine leicht in jedem Labor durchzuführende Methode entwickelt werden, um PVDF Blends und PVDF Homopolymer mit sehr hohen β -Phasenanteilen zu kristallisieren. Dieses konnte mittels FTIR-PAS und XRD-Messungen bestätigt werden.

2 Einleitung und Zielstellung

Polyvinylidenfluorid (PVDF) ist ein teilkristalliner thermoplastischer Fluorkunststoff und zeigt Polymorphismus, d. h. PVDF kann in verschiedenen kristallinen Phasen kristallisieren, welche auch ineinander überführt werden können. Beim PVDF sind bisher fünf [1] verschiedene kristalline Phasen, die α -, β -, γ -, δ - und ε -Phase, bekannt. Die kristallinen Phasen des PVDFs unterscheiden sich zum einen in ihrer Konformation und zum anderen in der Anordnung der Ketten zueinander. Die β -, γ - und δ -Phase des PVDFs sind piezoelektrisch aktiv. Die β -Phase weist das größte Dipolmoment aller fünf kristallinen Phasen auf, somit ist die β -Phase die piezoelektrisch aktivste Phase des PVDFs. PVDF eignet sich auf Grund seiner piezoelektrischen Eigenschaften besonders gut für den Bau von Sensoren und Aktuatoren [2–5]. Beim Piezoeffekt werden positive und negative Ladungen zueinander im Kristall durch Druck verschoben, wodurch ein elektrisches Dipolmoment im Kristall entsteht, somit kann eine elektrische Spannung gemessen werden. Umgekehrt können sich auch Piezomaterialien verformen, wenn eine elektrische Spannung angelegt wird, dieses wird auch als inverser Piezoeffekt bezeichnet. Piezoelektrizität kennt man vor allem von piezoelektrischen anorganischen Kristallen z. B. dem Schwingquarz und von piezoelektrischen Keramiken z. B. aus Blei-Zirkonat-Titanat (PZT). In der industriellen Herstellung sind die PZT-Keramiken von großer Bedeutung, da diese besonders kostengünstig sind, jedoch haben PZT-Keramiken auch einige Nachteile. PZT werden nach der GHS-Gefahrstoffkennzeichnung (Globally Harmonized System of Classification) als sehr giftig mit Langzeitfolgen für die Umwelt und den Menschen eingestuft. Zusätzlich sind PZT-Keramiken auf Grund ihrer hohen Kristallinität sehr spröde [6, 7] und auf Grund des Bleis verhältnismäßig schwer. PVDF hingegen ist weitestgehend inert und sogar für den Lebensmittelkontakt [8] zugelassen, auf Grund seiner teilkristallinen Eigenschaft weniger spröde und auf Grund der niedrigen Dichte, sehr viel leichter. Diese sind klare Vorteile des PVDFs den PZT-Keramiken gegenüber, was PVDF zu einem Hochleistungskunststoff der Zukunft macht.

Die β -Phase ist jedoch schwierig zu erhalten, was sie zu einem sehr aktuellen Thema der Forschung macht. Nach bestem Wissen gibt es in der Literatur zurzeit jedoch noch keine einfache in jedem Labor durchführbare Methode, um strukturell nicht geschädigtes PVDF mit hohen β -Phasenanteilen herzustellen. Eine Übersicht von verschiedenen Methoden und ihrer Vor- und Nachteile findet man bei Martins et al. [9]. Eine dort noch nicht vorgestellte Methode ist die Fällungskristallisation von PVDF mit dem Fällungsmittel zugesetzten Ionen. Die Fällungskristallisation ist eine potenziell vielversprechende einfach durchzuführende Methode,

um β -phasiges PVDF herzustellen. Dieses wurde bereits von Golzari et al. [10] für PVDF Blockcopolymere gezeigt. Im Rahmen dieser Arbeit sollte der Einfluss der Fällungskristallisation auf PVDF Blends und PVDF Homopolymer untersucht werden. Ebenfalls sollte eine Erklärung für die erhöhte Menge an β -Phase bei der Fällungskristallisation für die Blockcopolymere gefunden werden. Diese Theorie sollte dann auf PVDF Blendsysteme und PVDF Homopolymer übertragen werden.

Ebenfalls sollte die Kristallisation von PVDF Blockcopolymeren, PVDF Blends und PVDF Homopolymer aus der Schmelze genauer untersucht werden. Hierbei soll ein tieferes Verständnis der Kristallisation von PVDF Homopolymer, PVDF Blends und PVDF Blockcopolymeren aus der Schmelze gewonnen werden und verschiedene Systeme miteinander verglichen werden. Da zurzeit in der Literatur das Auftreten von Mikrophasenseparation in der Schmelze bei Blockcopolymeren ebenfalls als Erklärung einer erhöhten Menge an β -Phase [11] diskutiert wird, sollte mit Hilfe einer speziellen Kristallisationsmethode aus der Schmelze, der sukzessiven Selbstnukleation und Annealing (SSA), verschiedene Blockcopolymersysteme auf Hinweise auf Mikrophasenseparation bei der Kristallisation aus der Schmelze untersucht werden. Diese Methode wurde bislang noch nicht für PVDF genutzt, so dass hierfür zuerst eine Methodenentwicklung speziell für PVDF durchgeführt werden sollte. Auch Kettenverzweigungen von verschiedenen PVDF Homopolymeren und die erhaltene Lamellendickenverteilung soll mittels SSA untersucht werden. Ebenfalls soll untersucht werden, ob sich mit Hilfe der SSA die β -Phase als kristalline Lamelle von den anderen Lamellen fraktionieren lässt.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Erläuterung wichtiger Begriffe

Für diese Arbeit werden zentrale Begriffe entsprechend der IUPAC Vorgaben definiert [12]:

Ein Homopolymer ist aus nur einer Monomerart aufgebaut, wie z. B. PVDF, Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polystyrol (PS).

Ein Polymerblend ist eine physikalische makroskopische homogene Mischung von zwei oder mehreren Polymerspezies, diese können sowohl Mischungen von Homopolymeren als auch von Copolymeren sein. Auf mikroskopischer Ebene können Polymerblends jedoch Heterogenitäten [13] zeigen.

Blockcopolymere sind spezielle Copolymere, bei ihnen sind verschiedene Monomere als Blöcke gruppiert und kovalent gebunden. Bei einem Blockcopolymer aus den Monomeren A und B lassen sich verschiedene Blockcopolymere bilden, diese werden nach der Anzahl ihrer Blöcke benannt, z. B. ein Blockcopolymer der Form A-*b*-B-*b*-A ist ein Triblockcopolymer [14], bestehend aus einem Polymer B, welches an zwei Kettenenden mit einem anderen Polymer A kovalent gebunden ist.

3.2 PVDF und seine kristallinen Phasen

Polyvinylidenfluorid (PVDF) ist ein teilkristalliner thermoplastischer Fluorkunststoff mit außergewöhnlichen Eigenschaften. PVDF ist aus dem Monomer Vinylidenfluorid (VDF) aufgebaut. Der Einbau der Monomere in die wachsende Polymerkette kann bei PVDF regulär in einer $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n-$ Kopf-Schwanz-Verknüpfung erfolgen oder in einer $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ Kopf-Kopf- bzw. in einer $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ Schwanz-Schwanz-Verknüpfung, was in Bezug auf PVDF als Defekt bezeichnet wird. Als teilkristallines Polymer enthält PVDF nach der Kristallisation sowohl kristalline als auch amorphe Bereiche. Der kristalline Anteil im PVDF beträgt 35 bis 70 % [15].

Durch die thermoplastischen Eigenschaften lässt PVDF sich wiederholte Male schmelzen und wieder kristallisieren, dieses ist ein großer Vorteil dem Polytetrafluorethylen gegenüber. Der Schmelzpunkt von PVDF liegt zwischen 155 und 192 °C [16] und die thermische Zersetzung von PVDF beginnt erst bei 375 °C [8], daher liegen die typischen Verarbeitungstemperaturen von geschmolzenem PVDF bei 230 bis 270 °C [8]. Als teilkristallines Polymer weist PVDF

neben dem Schmelzpunkt auch eine Glasübergangstemperatur von -40 bis -30 °C [16] auf. Bei Unterschreiten der Glasübergangstemperatur geht PVDF vom weichelastischen in den hartelastischen und spröden Zustand über. PVDF zählt zu den Fluorkunststoffen, da es ungefähr 59 Gewichtsprozent (Gew.-%) Fluor [17] enthält.

Zu den typischen Eigenschaften von PVDF [8, 17, 18] gehören die hohe mechanische Festigkeit und Steifigkeit, die hohe Chemikalienbeständigkeit und die verhältnismäßig hohe Temperaturbeständigkeit. PVDF ist gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln, Ölen und Säuren inert [16]. Ebenfalls zeigt PVDF eine geringe Durchlässigkeit für Gase und Flüssigkeiten [16], daher eignet es sich auch für Verpackungen. Bei den besonderen Eigenschaften des PVDFs sind sowohl die piezoelektrischen Eigenschaften, die von Kawai [19] entdeckt wurden, sowie die pyroelektrischen als auch die ferroelektrischen Eigenschaften, welche von Nakamura et al. [20] beschrieben wurden, besonders hervorzuheben. Mittlerweile wurden auch die piezoelektrischen Eigenschaften von anderen Polymeren [21], wie z. B. Polylactid entdeckt.

Tabelle 1: Übersicht der kristallinen Phasen des PVDFs basierend auf Martins et al. [9]
T: trans, G: gauche

Kristalline Phase	Konformation	Kettenanordnung	Polarität
α	TG^+TG^-	antiparallel	nicht polar
β	TTT	parallel	polar
γ	$T_3G^+T_3G^-$	parallel	polar
δ	TG^+TG^-	parallel	polar
ε	$T_3G^+T_3G^-$	antiparallel	nicht polar

PVDF zeigt Polymorphismus, d. h. PVDF kann in mehreren Kristallmodifikationen vorliegen. Es konnten bisher fünf kristalline Phasen identifiziert werden, welche als α -, β -, γ -, δ - und ε -Phase [1] bezeichnet werden, diese sind in Tabelle 1 aufgelistet. PVDF zeigt trotz der fünf kristallinen Phasen nur drei verschiedene Kettenkonformationen, welche in Abbildung 1 dargestellt sind. Als energetisch günstigste Torsionsbindungsanordnungen der Substituenten einer Polymerkette ergeben sich Winkel von 180° (trans oder T abgekürzt) oder $\pm 60^\circ$ (gauche \pm oder G^\pm abgekürzt) der Substituenten zueinander [22]. Grundsätzlich weisen α - und δ -Phase die gleiche TG^+TG^- Konformation auf, jedoch sind die PVDF Ketten unterschiedlich zueinander angeordnet. Während zwei PVDF Ketten in α -Phase antiparallel zueinander

angeordnet sind, so sind zwei PVDF Ketten in δ -Phase parallel zueinander angeordnet. Die β -Phase weist eine TTT Konformation der Ketten auf, welche parallel zueinander angeordnet sind. Die TTT Konformation ist auch die meist gestreckte Kettenkonformation [23]. Auch weisen γ - und ε -Phase die gleiche $T_3G^+T_3G^-$ Kettenkonformation auf, jedoch sind zwei Ketten bei der γ -Phase parallel zueinander und bei der ε -Phase antiparallel zueinander angeordnet.

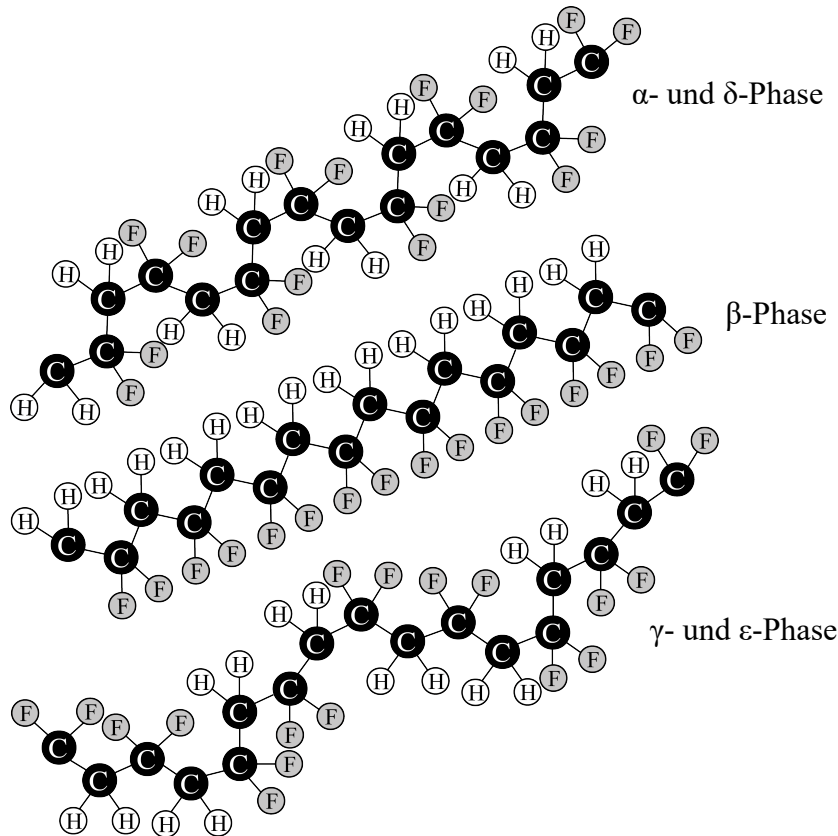


Abbildung 1: PVDF in seinen verschiedenen kristallinen Phasen [24]

Die verschiedenen kristallinen Phasen des PVDFs können durch Rotation um die C–C Einfachbindungen und eine veränderte Anordnung in der Einheitszelle ineinander überführt werden. Es können auch mehrere kristalline Phasen eines Polymers gleichzeitig in einer Probe vorliegen.

Je nach Konformation und Anordnung der Ketten zueinander, weisen die kristallinen Phasen des PVDFs eine messbare Polarität auf (siehe auch Tabelle 1). Das stärkste Dipolmoment zeigt dabei die β -Phase und durch ihre parallele Anordnung in der Einheitszelle auch den größten piezoelektrischen Effekt. Der piezoelektrische Effekt der γ -Phase ist zwar etwas schwächer als der der β -Phase, weil sich jedes vierte Monomer in der gauche Stellung befindet, jedoch ist die γ -Phase ebenfalls von hohem wissenschaftlichem Interesse. Die α - und ε -Phase sind im

Vergleich nicht elektrisch aktiv auf Grund ihrer antiparallelen Ausrichtung der Polymerketten in der Einheitszelle.

Die amorphe Phase und die kristallinen Phasen des PVDFs unterscheiden sich ebenfalls in ihren Dichten, die für die amorphe Phase bei $1.68 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, die α -Phase bei $1.92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, die γ -Phase bei $1.93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und für die β -Phase bei $1.97 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ liegt [16].

Auf Grund seiner außergewöhnlichen Eigenschaften wird PVDF vielseitig eingesetzt. PVDF findet Anwendung z. B. als Filter [25, 26], Membranen [18], Dichtungen, Ventile- und Pumpenbauteile, als Beschichtungen im Witterungs- und Korrosionsschutz [27], im Bau von Hydrophonen [28], in Infrarotdetektoren [29, 30], in Pulssensoren [31, 32], in Atemmonitoren [33, 34], in Drucksensoren [5], in Ultraschallsonden [35], in künstlichen Muskeln [36], in weiteren Sensoren und Aktuatoren [2–5, 37] und als Energiespeicher [38, 39], um nur einige der Anwendungen von PVDF aufzuzeigen.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Methoden, um PVDF in β -Phase zu erhalten, erheben nicht den Anspruch auf Vollständigkeit. Es soll jedoch eine kurze Übersicht der unterschiedlichen Verfahren gegeben werden.

Die α -Phase des PVDFs wird direkt aus der Schmelze erhalten [40]. Durch hohen Druck [41], durch schnelles Abkühlen [42, 43], ein externes elektrisches Feld oder durch epitaxiale Kristallisation der Schmelze auf KBr-Kristallen [44] kann der Anteil an β -Phase aus der Schmelze erhöht werden.

Auch kann α -phasiges PVDF in β -phasiges PVDF umgewandelt werden. Die Umwandlung von α - zu β -Phase erfolgt mittels Zugdehnung [45–47] und kann durch Tempern bei sehr hohem Druck oder durch Polarisieren in einem starken E-Feld verbessert werden und kann wie von Sharma et al. [48] gezeigt nach der Umwandlung bis zu 85 % β -Phase aufweisen. Jedoch kann es durch das Zugdehnen zu Strukturschädigungen [49] und dadurch zu einer eingeschränkten mechanischen Festigkeit kommen. Auch weisen die β -phasigen PVDF Filme, welche mittels Zugdehnung erhalten werden, Einschränkungen in ihrer thermischen Stabilität und eine noch nicht zufriedenstellende piezoelektrische Aktivität auf [9]. γ - und δ -Phase lassen sich auf ähnliche Weise in β -Phase umwandeln, eine Übersicht hierzu findet sich bei Ruan et al. [50].

Durch Elektrosinnen [51], Langmuir-Blodgett-Filme [52, 53] und Rotationsbeschichtung (spin-coating) [54] können bei optimierten Bedingungen hohe Anteile an β -Phase erhalten werden.

Durch das Blenden von PVDF mit anderen geeigneten Polymeren bildet sich ebenfalls geringfügig mehr β -Phase. In der Schmelze ist PVDF mit PMMA über den gesamten Zusammensetzungsbereich mischbar [55] und es wurde bei Untersuchungen eine im Vergleich zum PVDF Homopolymer etwas erhöhte Menge an β -Phase nach der Kristallisation aus der Schmelze [56, 57] gefunden. Geringfügig mehr β -Phase im Vergleich zu PVDF Homopolymer wurde auch bei PVDF/PMMA Blends gefunden, welche durch Verdampfen von Lösemitteln, wie Tetrahydrofuran [58], *N,N*-Dimethylacetamid (DMAc) [59, 60] oder *N,N*-Dimethylformamid (DMF) [61] kristallisiert wurden. Eine erhöhte Menge an β -Phase wurde ebenfalls bei den kompatiblen Blends von anderen Polyacrylaten [62] und Polyvinylestern [63] gefunden. Auch bei inkompatiblen PVDF/Polyacrylnitril [64] und PVDF/Nylon 11 [65, 66] Blends wurde eine Erhöhung des β -Phasenanteils gefunden, als Erklärung werden dipolare Wechselwirkungen [64, 67] vermutet.

Untersuchungen zu Copolymeren von VDF mit anderen Monomeren, wie Trifluoroethylen (TrFE) [9], Hexafluorpropen [68] und Chlorotrifluoroethylen [16, 69] zeigten, dass die piezoelektrischen Eigenschaften im Vergleich zu den Homopolymeren verbessert und teilweise der Anteil an β -Phase erhöht werden konnten. Da die Ausbildung der β -Phase der statistischen PVDF/PTrFE Copolymere unabhängig von der Kristallisationsmethode ist, wird vermutet, dass der sterische Anspruch der TrFE Monomereinheiten zu einer Streckung der Kette und somit zur TTT Konformation der β -Phase führt [9]. Auch konnte bei Blockcopolymeren von tert-Buthylmethacrylat und VDF bei der Kristallisation durch Verdampfen von DMF ebenfalls β -Phase beobachtet werden [70].

PVDF Komposite mit Füllstoffen zeigen ebenfalls eine erhöhte Menge an β -Phase, dieses wird durch die partiell geladenen C–H oder C–F Bindungen des PVDFs mit den partiell geladenen Füllstoffen erklärt [71–75]. Eine gute Übersicht von vielen weiteren Methoden um β -Phase zu erhalten, findet sich bei Martins et al. [9], bei Ameduri [16], bei Lederle et al. [71] und bei Ruan et al. [50]. Es zeigt sich, dass die β -Phase des PVDFs nur unter besonderen meist sehr aufwendigen Bedingungen gebildet wird.

3.3 Theorien zur Kristallisation von Polymeren

3.3.1 Einführung

Die Kristallisation von Polymeren ist bis heute noch nicht vollständig erforscht. Historisch wurde 1930 zur Beschreibung des teilkristallinen Zustandes zuerst das Modell des Fransenkristallits [76, 77] postuliert. Im Modell des Fransenkristallits ordnen sich viele verschiedene Polymerketten parallel nebeneinander ohne Faltung an. Die einzelnen Polymerketten durchlaufen dabei mehrere kristalline und amorphe Bereiche. 1957 konnten jedoch Keller [78, 79] und Till [80] unabhängig voneinander erstmals aus einer stark verdünnten Polymerlösung nachweislich Polymereinkristalle von linearem Polyethylen (PE) herstellen. Da die Polymerketten jedoch länger waren als die Dicke der gefundenen Einkristalle, konnte dieses nur durch Kettenfaltung erklärt werden, so entstand das Modell des Faltungskristallits.

In Lösung oder in der Schmelze liegen Polymerketten als ungeordnetes, amorphes Knäuel vor [22]. In der Schmelze durchdringen sich die Polymerketten gegenseitig und bilden erst ab einer bestimmten Kettenlänge Verschlaufungen [81–83]. Bei PVDF Homopolymer treten Verschlaufungen bereits ab $2400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ [81, 84] auf. Bei einer sehr verdünnten Lösung von Polymeren in einem guten Lösemittel liegen die Polymerketten zunächst separiert vor und beginnen erst beim Überschreiten einer bestimmten Konzentration an sich zu durchdringen [85]. Allgemein können Polymere aus der Schmelze, aus der Lösung und durch Verstreckung kristallisiert werden.

Teilkristalline Polymere sind in der Lage zu einem bestimmten Anteil zu kristallisieren. Das heißt, teilkristalline Polymere enthalten sowohl kristalline als auch amorphe Bereiche. Der kristalline Anteil im PVDF liegt bei 35 bis 70 % [15]. Somit gehört PVDF auch zur Gruppe der teilkristallinen Polymere. Amorphe Polymere, wie z. B. das ataktische PMMA oder das ataktische PS erstarren beim Erkalten aus der Schmelze oder aus der Lösung in einer amorphen Anordnung.

Die Kristallinität eines Polymers hängt von den Kristallisationsbedingungen und von dem Aufbau der Polymerketten ab. Es ist möglich eine Polymerschmelze so schnell abzukühlen, dass keine Kristallisation stattfindet. Eine Kristallisation aus der Schmelze erfolgt oberhalb der Glasübergangstemperatur und unterhalb der Schmelztemperatur. Sehr regelmäßig aufgebaute Ketten, wie lineares Polyethylen begünstigen eine reguläre Packung der Kette und erreichen hohe Kristallinitäten. Die Kristallinität eines Polymers ist unter anderem von der Taktizität, der

Größe der Substituenten, dem Vernetzungsgrad, der Art der Verzweigungen und von der Kettenlänge abhängig.

Außerdem nimmt die Kristallinität eines Polymers allgemein mit steigender molarer Masse, gleichbedeutend mit steigender Kettenlänge, ab. Dieses lässt sich dadurch erklären, dass mit steigender Kettenlänge die Verschlaufungen der Ketten untereinander zunehmen. Durch die Verschlaufungen ist die Beweglichkeit eines Polymers in der Schmelze reduziert und somit die Kristallisation erschwert [86]. Da die Verschlaufungen nicht kristallisieren können, steigt der amorphe Anteil eines Polymers im Vergleich zum kristallinen Anteil an, was die Kristallinität des Polymers reduziert. Verschlaufungen können nicht direkt kristallisieren, jedoch können sie sich langsam auflösen, indem ein Polymer knapp unterhalb der Schmelztemperatur gehalten wird, dieses wird Tempern genannt. Tempern wird allgemein in der Industrie eingesetzt, um die Kristallinität von Polymeren zu erhöhen.

Je verzweigter ein Polymer, desto niedriger ist seine Kristallinität, da die Verzweigungen die regelmäßige Anordnung im Kristall stören. Beim Kristallisieren werden Verzweigungen daher in die amorphen Bereiche ausgestoßen. Je mehr und je länger die Verzweigungen sind, desto größer ist der Anteil der Polymerketten, welcher sich in den amorphen Bereichen befindet. Dieses reduziert die Kristallinität. Verzweigungen beeinflussen auch die Dichte eines polymeren Materials. Die Abhängigkeit der Kristallinität X_C und der Dichte von der Länge der Verzweigungen und dem Verzweigungsgrad wird auch besonders am Beispiel von Polyethylen [86] deutlich. Polyethylen wird als PE-LD (low density, Verzweigungsgrad hoch, Lang- und Kurzkettenverzweigungen) $X_C = 40$ bis 55% , PE-LLD (linear low density, Verzweigungsgrad mittel, Kurzkettenverzweigungen) $X_C = 55$ bis 65% und PE-HD (high density, Verzweigungsgrad gering, sehr kurze Kurzkettenverzweigungen) $X_C = 70$ bis 75% gezielt hergestellt, um verschiedene Eigenschaften zu erhalten.

Bei der Herstellung des PVDFs im Reaktor können ebenfalls Verzweigungen durch Transferreaktionen entstehen [87]. Durch Backbiting, einem intramolekularen Wasserstofftransfer, entstehen Kurzkettenverzweigungen. Langkettenverzweigungen entstehen hingegen durch die Übertragung der Radikalfunktion eines endständigen Makroradikals auf eine tote Polymerkette. Je verzweigter das PVDF und je länger diese Verzweigungen sind, desto niedriger ist seine Kristallinität, da die Verzweigungen die regelmäßige Anordnung im Kristall stören.

Die Kristallisation von Polymeren geschieht in mehreren Schritten. Nach der Keimbildung erfolgt die Kristallisation der Polymerketten an den Keimen, hierbei richten sich die Polymerketten zueinander aus. In Abbildung 2a sind beispielhaft zwei parallel angeordnete PVDF Polymerketten, welche in β -Phase orientiert sind, dargestellt. Je nach der Konstitution und Konfiguration der Polymerketten orientiert sich das Polymer als gestreckte Ketten, z. B. PVDF oder Polyethylen oder als schraubenförmige Helices, z. B. isotaktische Vinylpolymere [88] in der Einheitszelle an.

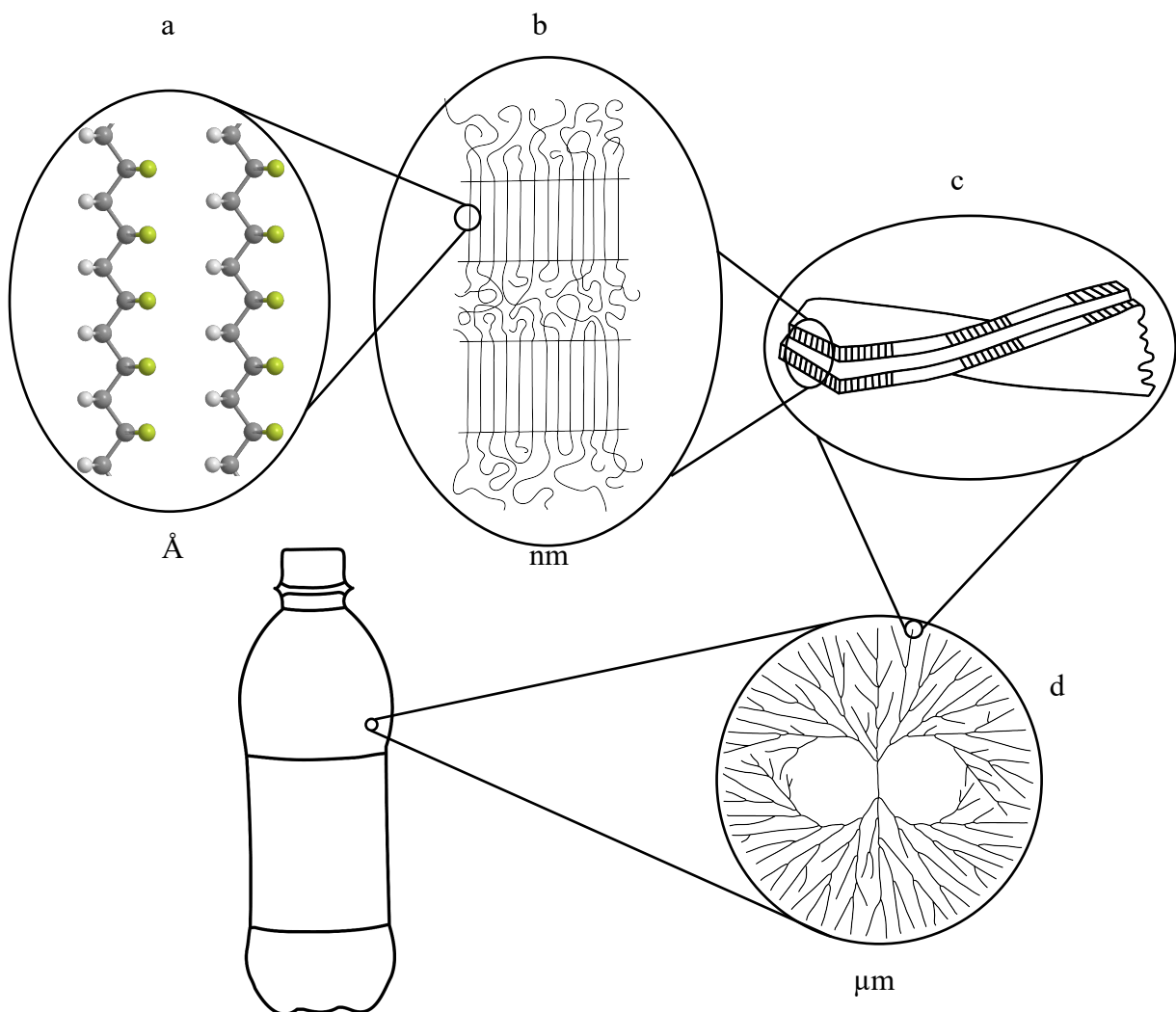


Abbildung 2: Kristallisation von Polymeren; a) Zwei PVDF Ketten in β -Phase, b) Kristallite auch Polymerlamellen genannt, c) Lamellenstapel, d) Sphärolith. In Anlehnung an T. Yamamoto [89].

Teilkristalline Polymere, wie PVDF zeigen, eine lamellenartige Struktur. Bei diesen Lamellen wechseln sich kristalline und amorphe Bereiche ab (siehe Abbildung 2b). Die Polymerketten können sich in den kristallinen Bereichen auf unterschiedliche Weise nebeneinander anordnen.

Eine Polymerkette kann im idealen Faltenkristall kristallisieren, indem sie sich eng immer wieder in denselben Lamellenkristall einfaltet und sich so parallel zu sich selbst anordnet. Im realen Fall erfolgt die Kettenfaltung sowohl eng als auch lockerer. Die Falten der Polymerkette befinden sich dabei in den amorphen Bereichen. Auch können die Falten von Polymerketten im amorphen Bereich miteinander verschlauft sein. Ebenso ist es möglich, dass sich zwei unterschiedliche Polymerketten nebeneinander in einem Lamellenkristall anordnen. Es ist auch möglich, dass eine Polymerkette in zwei verschiedenen Lamellenkristallen eingebaut ist und dabei den amorphen Bereich durchläuft. Diese Polymerketten werden im Englischen auch als „tie molecules“ bezeichnet [90].

Neben den Schlaufen befinden sich auch Kettenfehler in den amorphen Bereichen. Zu den Kettenfehlern werden Kettenverzweigungen, Taktizitätsfehler oder auch Kettenenden gezählt. Diese Kettenfehler werden bei der Kristallisation in die amorphen Bereiche geschoben, da die Kettenfehler nicht oder nur sehr eingeschränkt kristallisieren können. Im Falle des PVDFs wird auch der Defekt (Kopf-Kopf- oder Schwanz-Schwanz-Verknüpfung) zu den Kettenfehlern gezählt.

Bei der Kristallisation können sich aus mehreren dieser Lamellen kleinere Lamellenstapel (siehe Abbildung 2c), aber auch andere symmetrische Überstrukturen und Sphärolithe (siehe Abbildung 2d) bilden. Die Sphärolithe sind von kugelförmiger Gestalt. Sphärolithe und sphärolithartige Strukturen konnten bisher bei der Kristallisation von Polymeren aus der Schmelze und bei dem Verdampfen von Lösemitteln von hochkonzentrierten Lösungen [91] beobachtet werden. Lovinger [22] konnte mittels Polarisationsmikroskop PVDF Sphärolithe untersuchen, welche sich bei 160 °C aus der Schmelze gebildet hatten. Dabei konnte er α - und γ -phasige Sphärolithe identifizieren.

Als Überstrukturen können neben den kugelförmigen Sphärolithen auch andere Strukturen gebildet werden, z. B. bilden sich bei einem Temperaturgefälle bänderartige Strukturen aus. Unter Spannungseinfluss, z. B. bei einer gescherten Schmelze, werden auch Shish-Kebab oder Whisker Überstrukturen und keine Sphärolithe beobachtet [90]. Im Vergleich zu PVDF Homopolymer, was in Sphärolithen [22, 92] kristallisiert, wurden bei Blockcopolymeren von VDF und Tetrafluoroethylen auch z. B. konzentrische Nadeln [92] als Überstruktur beobachtet.

3.3.2 Phasenseparation von Blends und Blockcopolymeren in der Schmelze

Blends von Homopolymeren sind meist aus thermodynamischen Gründen unverträglich, dieses führt dann zu einer makroskopischen Entmischung, wie sie bei unverträglichen Polymerblends zu beobachten ist. Kompatible Blends hingegen zeigen zwar makroskopisch keine Entmischung jedoch können mikroskopisch Heterogenitäten beobachtet werden, wie z. B. bei PVDF/PMMA Blends [13].

Die Unverträglichkeit des Systems lässt sich durch den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter $\chi_{A/B}$ beschreiben, welcher auch Chi-Parameter oder Entmischungsparameter genannt wird. Nimmt der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter negative Werte an, so herrschen zwischen beiden Polymeren A und B attraktive Wechselwirkungen [93]. Bei repulsiven Wechselwirkungen der beiden Polymere ist der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter hingegen positiv [93, 94]. Der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter findet zur Beschreibung der Verträglichkeit von Blends als auch von Blockcopolymeren sowohl mit sich selbst als auch mit Lösemitteln Anwendung.

Im Falle von Blockcopolymeren sind, im Vergleich zu der lediglich physikalischen Mischung von Blends, jedoch die Homopolymerblöcke kovalent aneinandergebunden, sodass eine Entmischung der unverträglichen Komponenten nur im Bereich der Längenskalen der Polymerketten stattfinden kann. Bei ausreichender Kettenlänge und Unverträglichkeit der beiden Homopolymerblöcke kann Mikrophasenseparation im Bereich von 10 bis 100 nm bei Blockcopolymeren [95] beobachtet werden. In der Schmelze auftretende Mikrophasenseparation kann jedoch auch beim Kristallisationsprozess wieder zerstört werden [96].

Es kann unterschiedlich stark ausgeprägte Mikrophasenseparation bei Blockcopolymeren in der Schmelze beobachtet werden. Ein Maß für den Grad der Phasentrennung der Blöcke A und B ist das Produkt aus dem Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter $\chi_{A/B}$ und der Kettenlänge N (Polymerisationsgrad bzw. Anzahl der Monomereinheiten) des Blockcopolymers. Je größer $\chi_{A/B} \cdot N$ desto stärker sind beide Phasen getrennt [97].

Je größer der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter ist, desto ungünstiger ist der Kontakt der beiden Blöcke und desto schärfer sind die Grenzen, die sich bei der Mikrophasenseparation bilden. Bei einem Blockcopolymer mit einem Volumenanteil von 0.5 bildet sich ab $\chi_{A/B} \cdot N = 10.5$ Mikrophasenseparation aus [94]. Die verschieden starken Ausprägungen der Mikrophasenseparation in Abhängigkeit von $\chi_{A/B} \cdot N$ ist in Abbildung 3 dargestellt.

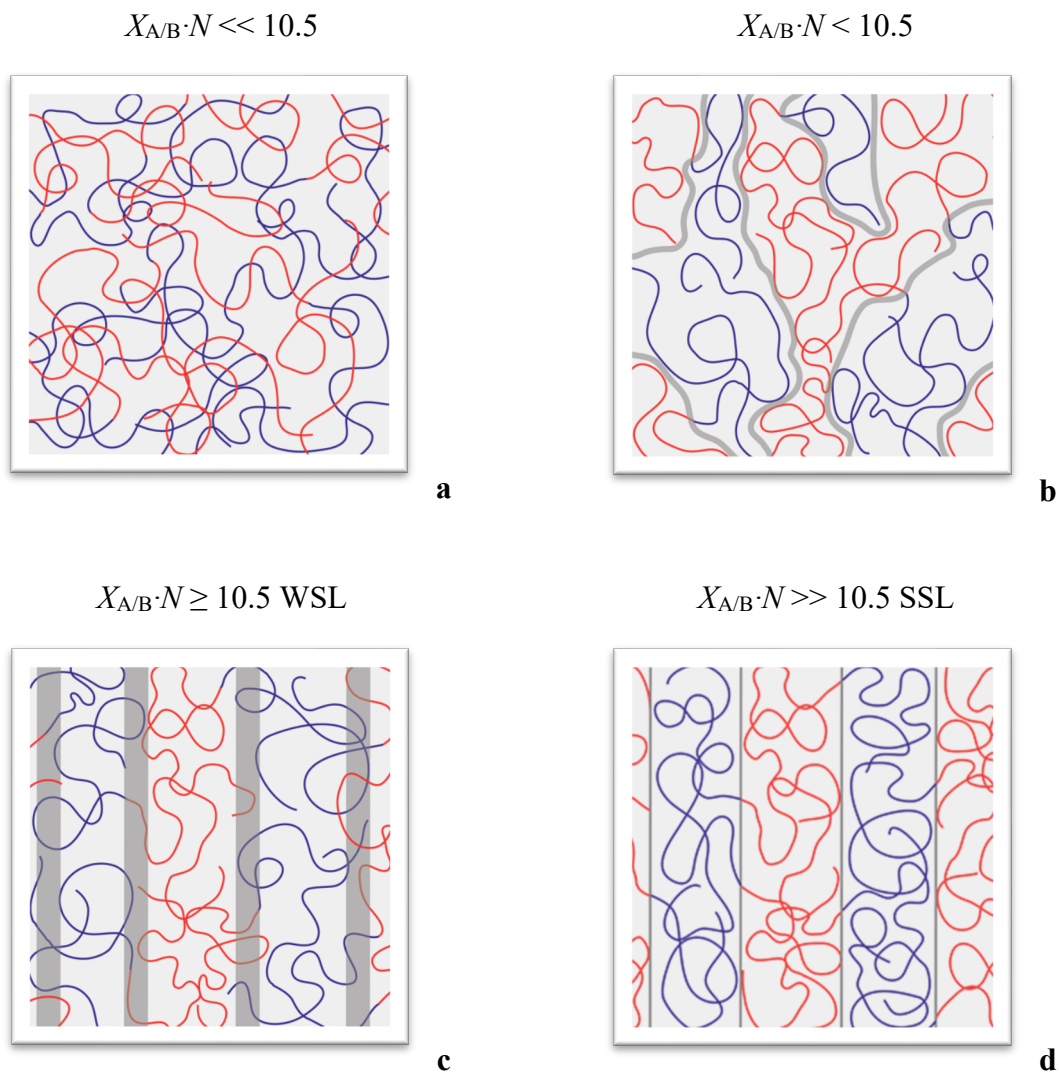


Abbildung 3: Ausprägung der Mikrophasenseparation in Abhängigkeit vom Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter $X_{A/B}$ und dem Polymerisationsgrad N am Beispiel einer lamellaren Morphologie; Schwache Entmischung (WSL), starke Entmischung (SSL); In Anlehnung an Rosedale et al. [98].

Ist $X_{A/B} \cdot N$ eines Blockcopolymers sehr viel geringer als 10.5 (Abbildung 3a), z. B. wenn ein Polymersystem einen negativen Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter oder eine zu geringe Kettenlänge aufweist, sollte der Theorie nach eine ungeordnete Schmelze auftreten.

Bei $X_{A/B} \cdot N < 10.5$ zeigt sich bereits eine Orientierung der Blockcopolymere in Bereichen, jedoch bildet sich noch keine spezielle Morphologie der Mikrophasenseparation aus (Abbildung 3b).

Ab $X_{A/B} \cdot N \geq 10.5$ befindet sich das Blockcopolymer im Bereich der schwachen Entmischung (WSL). Die typischen morphologischen Strukturen, wie Kugeln, Zylinder, Gyroide oder auch Lamellen können sich ab $X_{A/B} \cdot N \geq 10.5$ ausbilden. Die Grenzen der Mikrophasen sind jedoch

im Bereich der schwachen Entmischung im Vergleich zu den Proben mit einem $X_{A/B} \cdot N \gg 10.5$, im Bereich der starken Entmischung (SSL) (Abbildung 2d), unschärfer ausgebildet. Zusammenfassend zeigt sich, dass die Grenzen der Mikrophasenseparation mit steigendem $X_{A/B} \cdot N$ immer schärfer ausgebildet sind.

Ist ein $(A-b-B)_n$ Blockcopolymer nun ausreichend inkompatibel und hat eine ausreichend lange Kettenlänge $X_{A/B} \cdot N > 10.5$, so können Unterschiede in der Morphologie bei den Blockcopolymeren mit unterschiedlichem Volumenanteil der Blöcke in der Schmelze beobachtet werden. Die Unterschiede in der Morphologie und deren Abhängigkeit vom Volumenanteil ist für den Bereich der starken Entmischung der Schmelze in Tabelle 2 dargestellt. Ist der Volumenanteil des einen Blocks im Blockcopolymer nur sehr gering und unterhalb von 5 Volumenprozent (Vol.-%), so zeigt sich keine Mikrophasenseparation. Es bildet sich lediglich eine ungeordnete Schmelze. Über 5 Vol.-% bildet sich Mikrophasenseparation aus, welche dann auch Unterschiede in der Morphologie zeigen kann. Auf Grund der hohen Unverträglichkeit beider Blöcke wird die Morphologie von dem Blockcopolymer angestrebt, welche zu einer möglichst kleinen gemeinsamen Oberfläche führt und welche die Geometrie der Ketten zulässt.

Tabelle 2: Morphologien von $(A-b-B)_n$ Blockcopolymeren in Abhängigkeit von ihrem Volumenanteil φ im Bereich der starken Entmischung [14]

Volumenanteil φ	Morphologische Struktur
$\varphi < 0.05$	ungeordnet
$0.05 < \varphi < 0.17$	kubisch raumzentrierte Kugeln
$0.17 < \varphi < 0.28$	hexagonal angeordnete Zylinder
$0.28 < \varphi < 0.34$	Gyroide
$0.34 < \varphi < 0.66$	Lamellen
$0.66 < \varphi < 0.72$	Gyroide
$0.72 < \varphi < 0.83$	hexagonal angeordnete Zylinder
$0.83 < \varphi < 0.95$	kubisch raumzentrierte Kugeln
$0.95 < \varphi$	ungeordnet

Bei asymmetrisch aufgebauten $A-b-B-b-A$ Triblockcopolymeren kann es jedoch zu Abweichungen des Auftretens der morphologischen Struktur in Abhängigkeit vom Volumenanteil von Tabelle 2 und zu einer Verschiebung der Entmischungsgrenze von

$X_{A/B} \cdot N \geq 10.5$ zu höheren Werten kommen [99]. Zusätzlich spielt auch noch die Temperatur der Schmelze bei dem Auftreten von Mikrophasenseparation eine Rolle. Allgemein ist die Temperatur der Blockcopolymerschmelze zu hoch, also oberhalb der Ordnungs-Unordnungs-Temperatur, so liegen die Blockcopolymerketten lediglich ungeordnet, d. h. homogen durchmischt, in der Schmelze vor [97]. Erst beim Unterschreiten der Ordnungs-Unordnungs-Temperatur tritt Mikrophasenseparation auf.

3.3.3 Selbstnukleation von Polymeren in der Schmelze

Bei der Selbstnukleation von Polymeren in der Schmelze bilden die Polymerketten selbst Keime [100]. Die Selbstnukleation der Polymerketten wird auch als homogene Keimbildung bezeichnet. Neben der homogenen Keimbildung bzw. der Selbstnukleation der Polymerketten kann auch heterogene Keimbildung in einer Probe auftreten. Bei der heterogenen Keimbildung findet die Kristallisation an Fremdoberflächen statt.

3.3.4 Domänen der Polymerschmelze

Fillon et al. [101] führten Selbstnukleierungsexperimente (SN-Experimente) von Polypropylen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) durch. Hierbei konnte Fillon et al. [101] den Zustand der Polymerschmelze in drei Domänen unterteilen. Um die drei Domänen einer Polymerschmelze zu verdeutlichen, wurde in Anlehnung an die Theorien von Fillon et al. [101] und Müller et al. [102] Abbildung 4 gezeichnet.

Wie in Abbildung 4 gezeigt, ist das Polymer in der ersten Domäne (D_I) komplett geschmolzen. Alle Informationen zur vorherigen Kristallisation sind verloren [102, 103]. Die Anzahl an Kristallisationskeimen ist konstant und sehr gering, da sich nur heterogene Kristallisationskeime in der Probe befinden [101].

Im Vergleich zu D_I finden sich in der zweiten Domäne (D_{II}) neben heterogenen Kristallisationskeimen auch homogene Kristallisationskeime, welche durch die Polymerketten selbst gebildet werden. Die Anzahl an homogenen Kristallisationskeimen nimmt mit Verringerung der Annealingtemperatur zu [101, 103]. Bei der Temperatur $T_{S,ideal}$ befinden sich die meisten homogenen Kristallisationskeime in der Probe, jedoch ohne die gleichzeitige Ausbildung von kristallinen Lamellen. $T_{S,ideal}$ wird auch als ideale erste Annealingtemperatur bezeichnet.

In der dritten Domäne (D_{III}) verbleiben zusätzlich zu den Kristallisationskeimen kristalline Lamellen in der Probe.

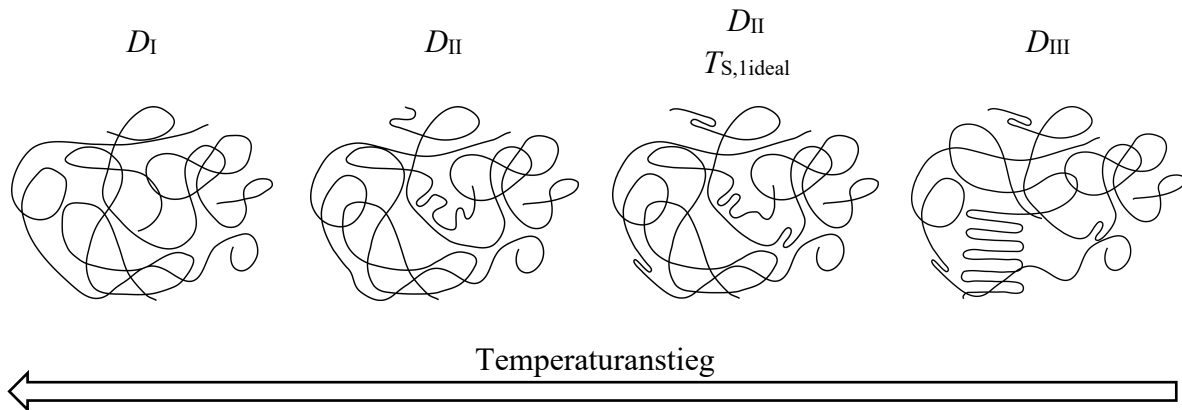


Abbildung 4: Die drei verschiedenen Domänen einer Polymerschmelze. Visualisiert nach Theorien von Fillon et al. [101] und Müller et al. [102].

3.3.5 Fraktionierung der kristallinen Lamellen mittels sukzessiver Selbstnukleation und Annealing Experimenten (SSA-Experimenten) aus der Schmelze

Teilkristalline Polymere kristallisieren in Kristalliten, die aus unterschiedlich dicken Lamellen bestehen. Die Lamellendickenverteilung eines Polymers kann mittels DSC [104] analysiert werden. Lamellendickenverteilung eines Polymers ist schematisch in Abbildung 5 dargestellt. Die mittels DSC erhaltene Schmelzkurve charakterisiert die Lamellendickenverteilung. Die Breite des Schmelzpeaks (ΔT_m) ist ein Maß für die Einheitlichkeit der erhaltenen Lamellen. Je geringer ΔT_m desto einheitlicher sind die untersuchten Polymerlamellen in Bezug auf ihre Dicke [104].

Diese kristalline Lamellenverteilung kann mit Hilfe von sukzessiver Selbstnukleation und Annealing (SSA) Experimenten ihrer Dicke nach fraktioniert werden. Die SSA ist wie die DSC ein thermisches Verfahren und kann mit DSC-Equipment durchgeführt werden, somit kann die SSA als erweitertes DSC-Verfahren angesehen werden. Unterschiede in der Standard-DSC und der SSA beruhen auf ihren unterschiedlichen Temperaturprogrammen. Bei der SSA werden die Annealingtemperaturen geschickt gewählt und gehalten, so dass gezielt in jedem Schritt unterschiedlich dicke Lamellen zum Wachsen angeregt werden. Bei der Standard-DSC dieser Arbeit wird ohne Annealingtemperaturen gearbeitet.

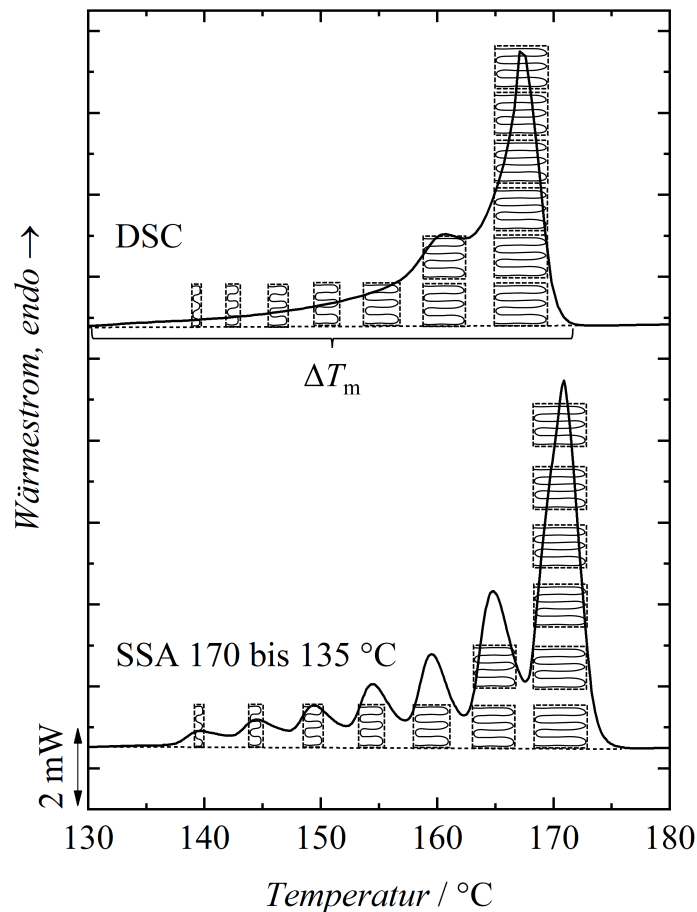


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Lamellendickenverteilung einer Schmelzkurve analysiert mit DSC und fraktioniert mit SSA. Lamellendickenverteilung der DSC des PVDFs visualisiert nach einer Theorie von R. Ehrenstein [104].

Aufbau eines typischen SSA-Experimentes

Mittels SSA werden die Polymerlamellen ihrer Dicke nach fraktioniert. SSA-Experimente sind sehr komplex, zur besseren Verdeutlichung wird daher ein schematisches SSA-Experiment in Abbildung 6 dargestellt. Ein SSA-Experiment kann in mehrere Schritte aufgeteilt werden, diese einzelnen Schritte werden im Folgenden genauer erläutert.

In Abbildung 7 ist ein Beispiel für die während der SSA entstehenden DSC-Kurven der einzelnen Schritte dargestellt. Bei den isothermen Schritten bzw. dem jeweiligen Halten bei den entsprechenden Annealingtemperaturen und der Tiefsttemperatur der SSA-Zyklen des SSA-Temperaturprogrammes wachsen die Lamellen. Da es sich um isotherme Schritte handelt, werden als DSC-Kurven lediglich vertikale Linien erhalten. Bei den Heiz- und Abkühlschritten

heißt das, dass durch das Erhitzen oberhalb der Schmelztemperatur die β -Phase verloren geht und das PVDF in der Schmelze ausschließlich im amorphen Zustand vorliegt.

2. Anschließend wird das Polymer mit einer Abkühlgeschwindigkeit von $-10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ bis zur Tiefsttemperatur der SSA-Zyklen T_{Cool} heruntergekühlt und dabei maximal kristallisiert (s. Abbildung 6). Bei einem teilkristallinen Polymer, wie PVDF kristallisiert das Polymer selbst bei Unterschreiten der Glasübergangstemperatur nicht vollständig. Bei einem teilkristallinen Polymer verbleiben stets amorphe Bereiche in der Polymerprobe. PVDF ist ungefähr zu 50 % kristallin [22], d. h., dass ebenfalls 50 % der PVDF Probe bei maximaler Kristallisation im amorphen Zustand vorliegt. Nach dem Löschen des kristallinen Gedächtnisses durch das vollständige Schmelzen in Schritt 1 kristallisiert das PVDF in Schritt 2 völlig neu und es kann sich eine andere kristalline Phase als die Ausgangsphase ausbilden. Der entstehende Kristallisationspeak in Abbildung 7 ist identisch mit dem zweiten Kristallisationspeak der Standard-DSC, da unter den gleichen Bedingungen gearbeitet wird.
3. Anschließend wird das Polymer wieder erwärmt und mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ erhitzt, jedoch nur bis zur Temperatur $T_{\text{S},1}$ (s. Abbildung 6). Die Polymerprobe wird dabei je nach Temperatur vollständig oder teilweise aufgeschmolzen. $T_{\text{S},1\text{ideal}}$ ist nach Müller et al. [102] folgendermaßen definiert. Die Polymerprobe enthält die größte Anzahl an homogenen Keimen, welche durch die Polymerketten selbst gebildet werden und gleichzeitig sind jedoch alle kristallinen Lamellen geschmolzen. Nur die kristallinen Lamellen sind von der SSA erfassbar. Wenn eine Probe bei $T_{\text{S},1\text{ideal}}$ gehalten wird, sollte während diesem Schritt kein SSA Peak entstehen, da sich nur Kristallisationskeime in der Probe befinden und sich noch keine kristallinen Lamellen gebildet haben. Bei der richtigen Wahl von $T_{\text{S},1\text{ideal}}$ sollten sich während der SSA bei n SSA-Zyklen nur $n-1$ SSA Peaks entstehen.
4. Das Polymer wird nun wieder abgekühlt und bei T_{Cool} maximal kristallisiert, dabei entstehen erneut kristalline Polymerlamellen, dieses zeigt auch Abbildung 6. Abbildung 7 zeigt, dass der in Schritt 4 von Abbildung 6 entstandene Kristallisationspeak im Vergleich zu dem in Schritt 2 entstandenen Kristallisationspeak zu höheren Temperaturen verschoben ist, dieses weist auf eine erhöhte Keimdichte in Schritt 3 hin.
5. Anschließend wird das Polymer auf die Temperatur $T_{\text{S},2}$ erhitzt (s. Abbildung 6). $T_{\text{S},2}$ liegt niedriger als $T_{\text{S},1\text{ideal}}$, daher schmelzen die dünneren oder weniger perfekten kristallinen Lamellen erneut, während die dickeren oder perfekteren Lamellen erhalten bleiben. Die perfekteren kristallinen Lamellen weisen höhere Schmelztemperaturen auf,

da die in der Lamelle verbauten Polymerketten längere kristalline Sequenzen (weniger Defekte und Verzweigungen) ausweisen und somit die gebildeten kristallinen Lamellen dicker sein können.

6. Die Polymerprobe wird in jedem weiteren Zyklus alternierend maximal kristallisiert und teilweise aufgeschmolzen, dieses zeigt auch Abbildung 6. In den jeweiligen Anealingschritten wird eine Temperatur gewählt, welche niedriger ist als die vorherige Temperatur. Die Temperaturdifferenz zwischen zwei aufeinander folgenden Zyklen wird als Fraktionierungsfenster ΔT_s bezeichnet. ΔT_s ist konstant über die gesamte Messung. In jedem Schritt schmelzen weniger Lamellen als in dem Zyklus davor, so können mittels der SSA die Lamellen ihrer Größe nach fraktioniert werden.
7. Im letzten Schritt der SSA wird das Polymer erneut 25 bis 30 °C über seine Schmelztemperatur erhitzt (s. Abbildung 6). Jedoch erst in diesem letzten Schritt zeigt sich das Ergebnis der Fraktionierung mittels SSA (s. Abbildung 7). Alle Schritte des SSA-Temperaturprogramms waren jedoch nötig, um die Lamellen der Größe nach zu fraktionieren.

Die Probe wird im letzten SSA-Schritt wieder vollständig aufgeschmolzen, daher ist keine Untersuchung der durch die SSA-Behandlung gebildeten kristallinen Phasen mehr möglich, da sich das PVDF wieder im amorphen Zustand befindet. Um die kristallinen Phasen von PVDF zu untersuchen, welches mittels SSA fraktioniert wurde, ist es jedoch möglich, die SSA vor dem letzten Aufheizschritt abubrechen und die Probe mittels der Infrarot-Spektroskopie zu untersuchen.

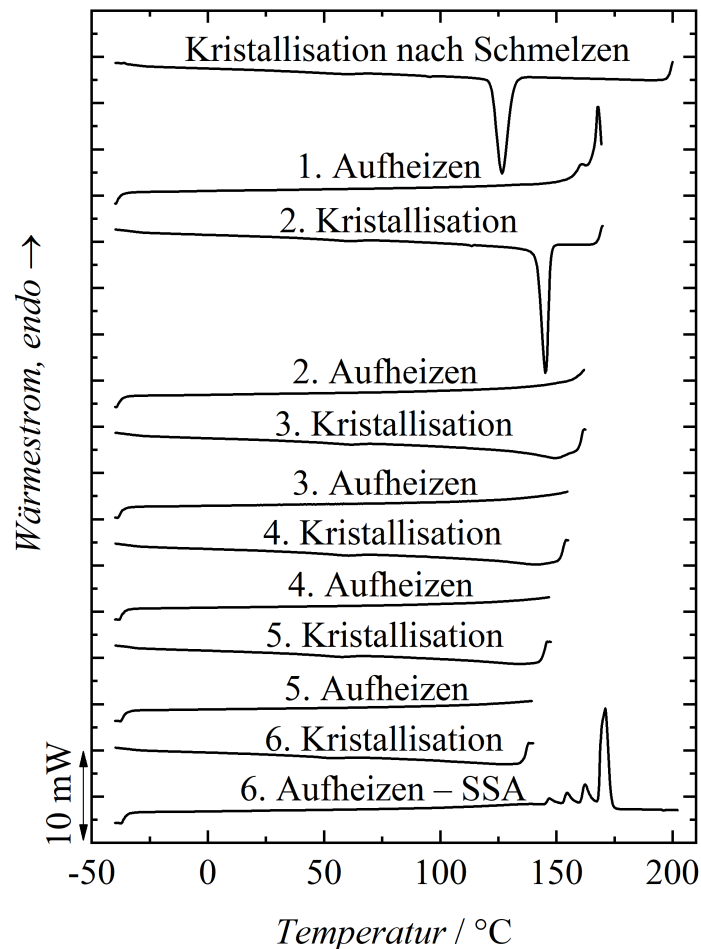


Abbildung 7: Übersicht über die einzelnen Schritte eines beispielhaften SSA-Experiments mit 5 Zyklen

3.4 Synthese der Blockcopolymere mittels freier radikalischer Polymerisation

In der vorliegenden Arbeit erfolgt die Synthese von Blockcopolymeren von dem Makroinitiator I-PVDF-I oder PVDF-I aus. Bei dem Makroinitiator handelt es sich um ein PVDF Makromolekül, welches eine oder zwei Iod-Endgruppen aufweist. Um Blockcopolymere zu erhalten, ist es notwendig die Iod-Endgruppen des Makroinitiators zu aktivieren.

Unabhängig von der Anzahl der Iod-Endgruppen kann der in dieser Arbeit verwendete PVDF Makroinitiator zwei unterschiedlich reaktive Iod-Endgruppen tragen. Diese ist zum einen die durch Energie leicht abspaltbare PVDF-CF₂-I Iod-Endgruppe und zum anderen die durch Energie nicht aktivierbare PVDF-CH₂-I Iod-Endgruppe. Bei steigender Kettenlänge akkumuliert sich synthesebedingt die durch Energie nicht aktivierbare PVDF-CH₂-I Iod-Endgruppe [87]. Um die durch UV-Licht und Wärme nicht aktivierbare PVDF-CH₂-I Iod-

Endgruppe dennoch zu aktivieren, werden die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Blockcopolymere mit Hilfe eines Halogenabsorbers in einer photoinduzierten freien radikalischen Polymerisation hergestellt. N. Wesemann et al. [105] und Asandei et al. [106] zeigten bereits die effektive Aktivierung der durch UV-Licht und Wärme nicht aktivierbaren PVDF-CH₂-I Iod-Endgruppe mit Hilfe von Dimangandecacarbonyl Mn₂(CO)₁₀ als Halogenabsorber. Mn₂(CO)₁₀ wird auch in dieser Arbeit als Halogenabsorber genutzt, um die PVDF-CH₂-I Iod-Endgruppe dennoch zu aktivieren. Der Halogenabsorber Mn₂(CO)₁₀ zerfällt durch UV-Licht zu Mn(CO)₅ Radikalen, welche die Iod-Endgruppen des PVDFs abstrahieren, dabei wird die Radikalfunktion auf die PVDF Kette übertragen. Es entstehen PVDF Makroradikale und Mn(CO)₅I. Die entstandenen PVDF Makroradikale können dann mit Monomeren, welche der freien radikalischen Polymerisation zugänglich sind, reagieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Methylmethacrylat (MMA), Styrol (S) und 4-Vinylpyridin (4VP) als Monomere eingesetzt, um Blockcopolymere zu erhalten. Nach der Reaktion des Makroinitiators mit einem Monomermolekül erfolgt das Kettenwachstum mit weiteren Monomermolekülen und schließlich die Kettenterminierung.

Bei den Terminierungsreaktionen wird zwischen Kombination und Disproportion unterschieden. Bei der Kombination kombinieren zwei Radikale miteinander, so dass ein gemeinsames totes Molekül z. B. eine tote Polymerkette entsteht. Bei der Disproportion werden zwei tote Moleküle erhalten. Prinzipiell können alle Radikale miteinander Terminierungsreaktionen eingehen. Zudem treten bei der freien radikalischen Polymerisation als Nebenreaktionen auch Transferreaktionen auf. Bei einer Transferreaktion wird die Radikalfunktion auf ein totes Molekül übertragen, dieses kann eine tote Polymerkette sein, jedoch sind auch Transferreaktionen auf z. B. Lösemittelmoleküle möglich. Auf Grund von Terminierung und Transfer handelt es sich bei den in dieser Arbeit synthetisierten Blockcopolymeren um eine Mischung von verschiedenen Multiblockcopolymeren und Homopolymeren in ein und derselben Probe. Dieses konnte von N. Wesemann [105] in ihrer Dissertation gezeigt werden.

Die Makroinitiatoren I-PVDF-I oder PVDF-I wurden mittels Iod-Transferpolymerisation in Emulsion von F. Brandl gewonnen [87]. Je nach Wahl des Kettentransferreagenzes 1,4-Diiodooctafluorbutan (I-C₄F₈-I) oder 1-Iodperfluorohexan (C₆F₁₃-I) trägt der erhaltene Makroinitiator eine (PVDF-I) oder zwei Iod-Endgruppen (I-PVDF-I).

4 Experimenteller Teil

4.1 Verwendete Chemikalien

PVDF Makroinitiatoren, weitere Polymere und Halogenabsorber

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten PVDF Makroinitiatoren sind in Tabelle 3 dargestellt. Die PVDF Makroinitiatoren wurden zuvor von F. Brandl [87] mittels Iod-Transferpolymerisation in einer Emulsionspolymerisation gewonnen. Weitere Informationen zur Herstellung sind in der Arbeit von F. Brandl [87] zu finden. Die Berechnung der Molmasse, der Dispersität und des Defekts erfolgte gemäß Literatur unter Verwendung von Größenausschluss-Chromatographie (GPC) und Kernspinresonanzspektroskopie (NMR). Die Dispersität ergibt sich aus dem Quotienten des Gewichtsmittels der Molmasse (M_w) und des Zahlenmittels der Molmasse (M_n). Die Dispersität ist somit ein Maß der Breite bzw. der Einheitlichkeit der Molmassenverteilung. Die absoluten Molmassen wurden aus den Molmassen basierend auf der PS Kalibrierung bestimmt.

Tabelle 3: Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten PVDF Makroinitiatoren hergestellt von F. Brandl; M_n : Zahlenmittel der absoluten Molmasse, D : Dispersität

PVDF	Typ	$M_n / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	D	Defekt / %
P25	I-PVDF-I	62790	3.9	8.5
P26	I-PVDF-I	62641	2.9	8.0
P27	I-PVDF-I	38276	1.7	8.1
P35	I-PVDF-I	61429	2.5	8.6
P40	I-PVDF	18309	2.4	7.7
P97	I-PVDF-I	29915	1.8	10.6
P115	I-PVDF	25911	2.7	8.1
P128	I-PVDF-I	7364	1.6	3.1

Für die Herstellung der Blends wurde Poly(methylmethacrylat) (PMMA, Sigma-Aldrich, St. Louis, USA, M_w : 15000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) und Polystyrol (PS, Hersteller unbekannt, M_n : 86815 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, M_w : 196070 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) verwendet.

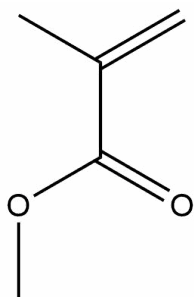
Als Halogenabsorber wurde Dimangandecacarbonyl ($\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, Fluorochem, Hadfield, UK, 98 %) eingesetzt.

Salze, Säuren und Basen

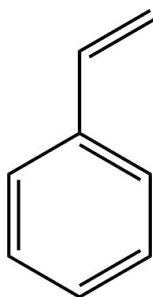
Für die Fällungskristallisation wurde rauchende Salzsäure (HCl, Sigma-Aldrich, St. Louis, USA, 37 %), Kaliumhydroxid (KOH, Sigma-Aldrich, St. Louis, USA, 85 %) und Calciumchlorid (CaCl₂, Baker, Deventer, Niederlande > 85 %) verwendet. Das CaCl₂ wurde vor der Verwendung bei 200 °C für 10 Stunden unter reduziertem Druck getrocknet, um seine wasserfreie Form zu erhalten.

Monomere

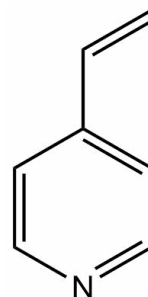
Es wurden die Monomere Methylmethacrylat (MMA, Sigma-Aldrich, Taufkirchen, Deutschland, 99 %), Styrol (S, Sigma-Aldrich, 99.5 %), 4-Vinylpyridin (4VP, Alfa Aesar, 95 %) in dieser Arbeit verwendet. Die Strukturformeln der Monomere sind in Abbildung 8 dargestellt. Die Monomere MMA und S wurden bei reduziertem Druck destilliert, um den Inhibitor zu entfernen. Nach der Destillation wurden diese bis zur Verwendung im Kühlschrank bei 4 °C gelagert. Da 4VP sehr reaktiv ist, wurde dieses vor jeder Verwendung frisch destilliert.



Methylmethacrylat (MMA)



Styrol (S)



4-Vinylpyridin (4VP)

Abbildung 8: Strukturformeln der verwendeten Monomere

Fällungs- und Lösemittel

Als Lösemittel wurden *N,N*-Dimethylacetamid (DMAc, Acros, Geel, Belgien, 99 %), *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP, Roth, Karlsruhe, Deutschland ≥ 99.9 %), *N,N*-Dimethylformamid (DMF, Alfa Aesar, Karlsruhe, Deutschland, 99 %), Dimethylsulfoxid (DMSO, Merck, Darmstadt, Deutschland, ≥ 99.9 %), γ -Butyrolacton (GBL, Merck-Schuchardt, Hohenbrunn, Deutschland, 99 %) und Aceton (VWR, Darmstadt, Deutschland, 99.9 %) verwendet. Als Fällungsmittel wurde Methanol (CG Chemikalien, Hannover, Germany, 98.5 %) und demineralisiertes Wasser (GENO® OSMO MSR-tronic Typ 100, Grünbeck

Wasseraufbereitung) verwendet. Das Methanol wurde vor der Verwendung destilliert, um Wasser und andere Verunreinigungen zu entfernen.

Deuterierte NMR-Lösemittel

Je nach Löslichkeit wurden Aceton-d₆ (Deutero GmbH, Kastellaun, Germany, 99.8 %), DMSO-d₆ (Deutero GmbH, Kastellaun, Germany, 99.5 %) und DMF-d₇ (Deutero GmbH, Kastellaun, Germany, 99.5 %) als NMR-Lösemittel verwendet.

4.2 Charakterisierungsmethoden und verwendete Geräte

4.2.1 UV-Lichtquelle

Zur Aktivierung der PVDF Makroinitiatoren durch den Halogenabsorber wurde eine UV-Lichtquelle vom Typ Oriel 60006 lamp (LOT group, Darmstadt, Deutschland) verwendet. Die UV-Lichtquelle wurde mit einem Filter kombiniert, um Wellenlängen < 400 nm zu blocken.

4.2.2 Photoakustische Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR-PAS)

Die photoakustische Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR-PAS) wurde mit einem Vertex70 Spektrometer (Bruker Optik GmbH, Bremen, Deutschland) mit einer Global Lichtquelle und einer photoakustischen Zelle (PAS, PA301, Gasera, Turku, Finland) durchgeführt. Die Spektren wurden mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ und 25 oder 50 Scans gemessen. Die Breite der Markierungen in den FTIR-PAS-Spektren entspricht der Auflösung von 4 cm⁻¹. Als Hintergrund diente Grafit, was ebenfalls unter den gleichen Bedingungen vermessen wurde. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der OPUS-Software von Bruker und mit OriginPro.

Die gemessenen FTIR-PAS-Spektren zeigen unterschiedliche Intensitäten. Diese unterschiedlichen Intensitäten der Spektren können durch die Einstellungen beim Messen mit der FTIR-PAS-Zelle (Gain der PAS-Zelle nur stufenweise verstellbar) oder durch das untersuchte Polymer selbst entstehen. Um diese Intensitätsunterschiede bei den FTIR-PAS-Messungen auszugleichen und um Spektren besser miteinander vergleichen zu können, wurden die erhaltenen IR-Spektren im Bereich von 480 bis 1300 cm⁻¹ auf ihre Extrema normiert. Das Minimum variierte auf Grund des Untergrundrauschens bei allen untersuchten Proben stark. Das Maximum variierte hingegen je nach System. Die nach der Normierung erhaltenen Werte

zwischen 0 und 1 wurden anschließend zur Quantifizierung nach Gleichung 1 bis Gleichung 3 genutzt.

In Tabelle 4 sind die typischen Peaks der Schwingungen aufgezeigt, welche der α -, β - und γ -Phase von PVDF zugeordnet werden [9]. Es ist anzumerken, dass α - und δ -Phase sowie γ - und ε -Phase nicht mittels IR unterschieden werden können. Da jedoch δ -Phase und ε -Phase von PVDF nur unter ganz speziellen Bedingungen und eher selten auftreten, wurde in dieser Arbeit davon ausgegangen, wenn α - bzw. δ -Phasenpeaks in einem Spektrum auftreten, dass es sich um α -Phase handelt. Analoges gilt für das Auftreten von Peaks der γ - bzw. ε -Phase. Da β - und γ -Phase eine ähnliche Kettenkonformation aufweisen, zeigen sie teilweise sehr ähnliche oder sogar identische Peaks im IR-Spektrum. Zur sicheren Unterscheidung sollten Röntgendiffraktometrie (XRD) Messungen herangezogen werden. In Tabelle 4 sind die im Rahmen dieser Arbeit zur Charakterisierung der kristallinen Phasen des PVDFs verwendeten IR-Peaks tabellarisch festgehalten.

Tabelle 4: IR-Peaks [9] der α -, β - und γ -Phase. Die IR-Schwingungen, welche mit einem *markiert sind, zeigten sich in der vorliegenden Arbeit als besonders charakteristisch für die jeweilige Phase.

α -Phase / cm^{-1}	β -Phase / cm^{-1}	γ -Phase / cm^{-1}
532	510	512
614*	840	776
763* bis 766	1279*	811 bis 812
795		833
854 bis 855		840
975 bis 976		1234*

Quantifikation der α -, β - und γ -Phase

Nach der Normierung der Spektren im Wellenzahlenbereich von 500 bis 1300 cm^{-1} auf ihre Extrema, wurde der β -Phasenanteil der PVDF Homopolymere und der PVDF/PMMA Blockcopolymere und Blends mittels Gleichung 1 nach Gegorio et al. [9, 60] bestimmt. Voraussetzung für die Anwendbarkeit von Gleichung 1 ohne die Verwendung von Gleichung 2 und Gleichung 3 ist jedoch die Abwesenheit von γ -Phase (kein Peak bei 1234 cm^{-1}) in der

Probe, denn sowohl die β -Phase als auch die γ -Phase zeigen eine Absorption bei der Wellenzahl 840 cm^{-1} .

$$F(\beta+\gamma) = \frac{I_{\beta+\gamma,840}}{\frac{K_{\beta+\gamma,840}}{K_{\alpha}} \cdot I_{\alpha} + I_{\beta+\gamma,840}} \quad \text{Gleichung 1} \quad [60]$$

$F(\beta+\gamma)$: Piezoelektrischaktiver β - und γ -Phasenanteil

$I_{\alpha,766}$: Peakhöhe der Bande bei 766 cm^{-1} [9, 60]

$I_{\alpha,614}$: Peakhöhe der Bande bei 614 cm^{-1}

$I_{\beta+\gamma,840}$: Peakhöhe der Bande bei 840 cm^{-1} [9, 60]

$K_{\alpha,766}$: Absorptionskoeffizient bei $766\text{ cm}^{-1} = 6.1 \cdot 10^4\text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ [9, 60]

$K_{\alpha,614}$: Absorptionskoeffizient bei $614\text{ cm}^{-1} = 5.7 \cdot 10^4\text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

$K_{\beta+\gamma,840}$: Absorptionskoeffizient bei $840\text{ cm}^{-1} = 7.7 \cdot 10^4\text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ [9, 60]

Falls γ -Phase (Peak bei 1234 cm^{-1}) in der Probe vorhanden war, wurde erst der $(\beta+\gamma)$ -Phasenanteil mittels Gleichung 1 bestimmt. Anschließend wurde nach Cai et al. [107] der β -Phasenanteil mittels Gleichung 2 und der γ -Phasenanteil mittels Gleichung 3 berechnet. Hierbei wird die Differenz der Höhe des β -Phasenpeakmaximums bei 1275 cm^{-1} und dem benachbarten Tal bei 1260 cm^{-1} und die Differenz der Höhe des γ -Phasenpeakmaximums bei 1234 cm^{-1} und dem benachbarten Tal bei 1225 cm^{-1} verwendet.

Werden negative Werte für den β - oder γ -Phasenanteil mittels Gleichung 2 oder Gleichung 3 erhalten, so wird davon ausgegangen, dass sich keine β - bzw. γ -Phase in der Probe befindet. In der vorliegenden Arbeit zeigte sich ebenfalls, dass eine Quantifikation des β - oder γ -Phasenanteils mittels Gleichung 2 und Gleichung 3 nur zu sinnvollen Werten führte, wenn sowohl Peak als auch Tal zu erkennen waren.

Zusätzlich treten bei der Untersuchung von PVDF/PMMA Blends und Blockcopolymeren sowie bei PVDF/PS Blends und Blockcopolymeren Überlagerungen mit den zur Quantifikation nach Gleichung 1 bis Gleichung 3 benötigten Schwingungen auf. PS zeigt eine dominante Absorption bei der Wellenzahl 760 cm^{-1} [108]. Diese Absorption überlagert sich mit der Absorption der α -Phase bei 766 cm^{-1} , welche zur Quantifikation des β -Phasenanteils nach Gleichung 1 herangezogen wird. Um den β -Phasenanteil der PS-haltigen Blends und Blockcopolymeren dennoch zu quantifizieren, wurde Gleichung 1 von Gregori et al. [60] so

modifiziert, dass diese auch für die Absorption der α -Phase bei 614 cm^{-1} verwendet werden kann. Hierfür wurden sechs PVDF Homopolymere mittels FTIR-PAS analysiert und der β -Phasenanteil nach Gleichung 1 bestimmt. Aus dem β -Phasenanteil der sechs Homopolymere und der Intensität der Absorption der α -Phase bei 614 cm^{-1} wurde der zugehörige Absorptionskoeffizient bestimmt. Es ergibt sich für die Absorption bei 614 cm^{-1} ein Absorptionskoeffizient $K_{\alpha,614}$ von $5.7 \cdot 10^4\text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Der Absorptionskoeffizient $K_{\alpha,614}$ wird analog zu Gleichung 1 in Relation zu der mit der β -Phase assoziierten Absorption bei 840 cm^{-1} gesetzt, welche einen $K_{\beta,840}$ Absorptionskoeffizient von $7.7 \cdot 10^4\text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ aufweist. Würde man diese Überlagerung der Schwingungen nicht korrigieren, so würde mit steigendem PS Anteil im Blockcopolymer oder Blend der gemessene Anteil an α -Phase fälschlicherweise ansteigen. Bei niedrigen Anteilen an PS im Blockcopolymer oder Blend lassen sich die Intensitäten der Absorptionen auch mit Hilfe von OPUS durch Dekonvolution quantifizieren.

PMMA zeigt ebenfalls eine Überlagerung mit einer der Schwingungen, welche nach Gegorio et al. [9, 60] zur Quantifikation des β -Phasenanteils benötigt wird. Bei 842 cm^{-1} weist PMMA eine CH_2 Pendelschwingung [109] auf. Die Intensitäten der Absorptionen der β -Phase des PVDF bei 840 cm^{-1} und des PMMA bei 842 cm^{-1} konnte jedoch bei allen PVDF/PMMA Blockcopolymeren und Blends mit Hilfe von OPUS oder OriginPro durch Dekonvolution der Peaks bestimmt werden.

$$F(\beta) = F(\beta+\gamma) \cdot \frac{I_{\beta,1275} - I_{1260}}{I_{\beta,1275} - I_{1260} + I_{\gamma,1234} - I_{1225}} \quad \text{Gleichung 2} \quad [107]$$

$$F(\gamma) = F(\beta+\gamma) \cdot \frac{I_{\gamma,1234} - I_{1225}}{I_{\beta,1275} - I_{1260} + I_{\gamma,1234} - I_{1225}} \quad \text{Gleichung 3} \quad [107]$$

$F(\beta)$: β -Phasenanteil

$F(\gamma)$: γ -Phasenanteil

$I_{\beta,1275}$: Peakhöhe der Bande bei 1275 cm^{-1}

I_{1260} : Höhe des Tals bei 1260 cm^{-1}

$I_{\gamma,1234}$: Peakhöhe der Bande bei 1234 cm^{-1}

I_{1225} : Höhe des Tals bei 1225 cm^{-1}

4.2.3 Größenausschluss-Chromatographie (GPC)

Die Größenausschluss-Chromatographie Untersuchungen erfolgten mit einer GPC-Anlage, welche aus einer isokratischen Agilent 1200 Pumpe, einem Agilent 1200 Brechungsindex-Detektor und vier hintereinander geschalteten GRAM-Säulen (Guard, 100 Å, 3000 Å und 3000 Å) von Polymer Standard Service aufgebaut ist. Die GPC-Untersuchungen wurden bei einer Säulentemperatur von 45 °C unter Verwendung von DMAc mit 0.1 % LiBr als Elutionsmittel mit einer Flussrate von 1 mL·min⁻¹ durchgeführt. Für die Kalibrierung wurden PS-Standards verwendet.

Mittels Größenausschluss-Chromatographie (GPC) kann die Molmassenverteilung von Polymeren bestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Homopolymere mit der GPC untersucht. Die Detektion der Signale erfolgt mittels eines Brechungsindexdetektors. Da die Kalibrierung der GPC mittels PS-Standards erfolgt, müssen die mittels GPC erhaltenen sich auf PS beziehenden relativen molaren Massen mittels der universellen Kalibrierung [110] der Mark-Houwink Gleichung in absolute molare Massen für PVDF umgerechnet werden. Die Bestimmung der Mark-Houwink Parameter a und K für PS in DMAc findet sich bei Vilenchik et al. [111], diese Werte konnten von R. Siegmann im Rahmen ihrer Dissertation [112] bestätigt werden. Die Mark-Houwink Parameter a und K für PVDF in DMAc wurden direkt von R. Siegmann [112, 113] bestimmt.

$$\log(M_{\text{PVDF}}) = \frac{1}{1 + a_{\text{PVDF}}} \cdot \log\left(\frac{K_{\text{PS}}}{K_{\text{PVDF}}}\right) + \frac{1 + a_{\text{PS}}}{1 + a_{\text{PVDF}}} \cdot \log(M_{\text{PS}}) \quad \text{Gleichung 4} \quad [110]$$

$$a_{\text{PVDF}}: 0.68 \text{ und } K_{\text{PVDF}}: 0.018 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \quad [112, 113]$$

$$a_{\text{PS}}: 0.69 \text{ und } K_{\text{PS}}: 0.013 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \quad [111]$$

4.2.4 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Mittels Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) können Strukturen aufgeklärt werden, indem die elektronische Umgebung einzelner Atome und deren Wechselwirkungen mit den Nachbaratomen untersucht wird. Mittels ¹H-NMR lässt sich nach Asandei et al. [106] die Iod-Endgruppenfunktionalität und der Defekt-Anteil (Kopf-Kopf und Schwanz-Schwanz Verknüpfungen) des PVDF Makroinitiators bestimmen. Des Weiteren eignet sich ¹H-NMR, um das molare Verhältnis $n(X)/n(\text{VDF})$ von PVDF Blockcopolymeren und Blends zu bestimmen.

Die ¹H-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 400 MHz-Spektrometer bei Raumtemperatur aufgezeichnet. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software Topspin

von Bruker. Mit Hilfe der Software Topspin können auch die Peakflächen von Multiplets und deformierte NMR-Peaks mittels Dekonvolution bestimmt werden. Die Faktoren in den Gleichungen ergeben sich entsprechend den am Protonensignal beteiligten H-Atomen. Das Signal des nicht vollständig deuterierten Lösemittels wurde für die Kalibrierung der chemischen Verschiebung verwendet. Die Spektren beinhalten zusätzlich noch ein Signal von H₂O und teilweise deuteriertem Wasser (HOD). Neben dem Aceton-d₆ und dem DMSO-d₆ ist es ebenso möglich auch NMR-Analysen in DMF-d₇ durchzuführen. Dieses zeigte sich in dieser Arbeit nur bei extremer Unlöslichkeit von Proben als sinnvoll, da Aceton-d₆ und DMSO-d₆ sehr viel preiswerter sind. Alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit benötigten ¹H-NMR-Protonensignale sind in Tabelle 5 für Aceton-d₆, DMSO-d₆ und DMF-d₇ aufgelistet. Die ¹H-NMR-Protonensignale behalten trotz unterschiedlicher Lösemittel die gleiche Form, jedoch sind die Positionen der Peaks in den unterschiedlichen Lösemitteln geringfügig zueinander verschoben. Die Proben für die ¹H-NMR Spektren der PVDF Homopolymere P25, P26 und P27 wurden von F. Brandl in DMF-d₇ vorbereitet.

Bestimmung der Iod-Endgruppenfunktionalität $F(I)$ des PVDF Makroinitiators

Die Bestimmung der Iod-Endgruppenfunktionalität $F(I)$ des PVDF Makroinitiators erfolgte analog zu Asandei et al. [106] nach Gleichung 5 mittels ¹H-NMR. Die Integrale der Protonensignale beider Iod-Endgruppen –CF₂–CH₂–I und –CH₂–CF₂–I werden in Verhältnis zu allen Endgruppen des PVDF Makroinitiators gesetzt. Durch Transferreaktionen während der Synthese können tote Polymerketten, welche keine Iod-Endgruppe mehr tragen, entstehen. Diese toten Polymerketten mit den Endgruppen –CF₂–CH₃ und –CH₂–CF₂–H zeigen in ¹H-NMR-Spektren ebenfalls Protonensignale.

$$F(I) = \frac{\int -CF_2-CH_2-I + \int -CH_2-CF_2-I}{\int -CF_2-CH_2-I + \int -CH_2-CF_2-I + \frac{2}{3} \int -CF_2-CH_3 + 2 \int -CH_2-CF_2-H} \quad \text{Gleichung 5}$$

$F(I)$: Iod-Endgruppenfunktionalität

\int : Integral des Signals

Bestimmung des Defekt-Anteils des PVDF Makroinitiators

Der Einbau der VDF Monomere in die wachsende PVDF Kette erfolgt nicht immer regulär mittels $-(CH_2-CF_2)_n-$ Kopf-Schwanz Verknüpfungen, sondern kann auch in Form von Kopf-Kopf- und Schwanz-Schwanz-Verknüpfungen $(-CF_2-CH_2-CH_2-CF_2-)$ erfolgen. Dieser fehlerhafte Einbau der Monomere wird auch als Defekt des PVDFs bezeichnet. Der Defekt-Anteil des PVDFs kann mittels einer 1H -NMR-Analyse und Gleichung 6 berechnet werden.

$$\text{Defekt-Anteil} = \frac{\int -CF_2-CH_2-CH_2-CF_2-}{\int -CF_2-CH_2-CH_2-CF_2- + \int -(CH_2-CF_2)_n-} \quad \text{Gleichung 6}$$

Bestimmung der molaren Verhältnisse $n(X)/n(VDF)$

Um den Anteil des zweiten Monomers X im PVDF/PX Blockcopolymer zu bestimmen, kann das molare Verhältnis $n(X)/n(VDF)$ herangezogen werden. Dieses lässt sich mittels 1H -NMR-Analyse bestimmen. Auch bei Unsicherheiten über die Zusammensetzung von Polymerblends kann 1H -NMR-Analyse eingesetzt werden, um $n(X)/n(VDF)$ zu bestimmen.

Um $n(MMA)/n(VDF)$ der PVDF/PMMA Blockcopolymer zu bestimmen, wurde Gleichung 7 verwendet. Hierfür wird das 1H -NMR Protonensignal der Methoxygruppe $-OCH_3$ des PMMA zu den 1H -NMR Protonensignalen des PVDFs ins Verhältnis gesetzt.

$$n(MMA)/n(VDF) = \frac{\frac{1}{3} \int -OCH_3}{\frac{1}{2} \int -(CF_2-CH_2)_n- + \frac{1}{2} \int -CF_2-CH_2-CH_2-CF_2-} \quad \text{Gleichung 7}$$

$n(S)/n(VDF)$ der PVDF/PS Blockcopolymer wurde mittels Gleichung 8 bestimmt. Hierfür wird das 1H -NMR Protonensignal des aromatischen Rings $-C_6H_5$ des Polystyrols zu den 1H -NMR Protonensignalen des PVDFs ins Verhältnis gesetzt.

$$n(S)/n(VDF) = \frac{\frac{1}{5} \int C_6H_5}{\frac{1}{2} \int -(CF_2-CH_2)_n- + \frac{1}{2} \int -CF_2-CH_2-CH_2-CF_2-} \quad \text{Gleichung 8}$$

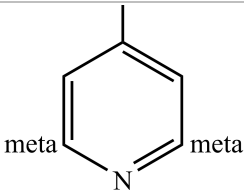
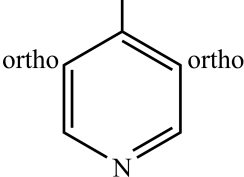
Mittels Gleichung 9 wurde $n(4VP)/n(VDF)$ Blockcopolymer von VDF und 4VP bestimmt. Die 1H -NMR Protonensignale in meta und in ortho Position im 4-Pyridinring von P4VP werden zu den 1H -NMR Protonensignalen des PVDFs ins Verhältnis gesetzt.

$$n(4VP)/n(VDF) = \frac{\frac{1}{2} \left(\int \frac{1}{2} H \text{ meta Position} + \int \frac{1}{2} H \text{ ortho Position des 4-Pyridinrings} \right)}{\frac{1}{2} \int -(\text{CF}_2-\text{CH}_2)_n- + \frac{1}{2} \int -\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-} \quad \text{Gleichung 9}$$

Übersicht aller ¹H-NMR Protonensignale und ihrer chemischen Verschiebung

Eine Übersicht aller verwendeten ¹H-NMR Protonensignale und ihrer chemischen Verschiebung ist in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Übersicht der ¹H-NMR Protonensignale und ihrer chemischen Verschiebung δ; Bei HOD handelt es sich um teilweise deuteriertes Wasser. Die mit einem x markierten chemischen Verschiebungen der ¹H-NMR Protonensignale wurden nicht untersucht.

Betreff	¹ H-NMR-Protonensignal	δ in Aceton-d ₆ / ppm	δ in DMSO-d ₆ / ppm	δ in DMF-d ₇ / ppm
	Lösemittel	2.05	2.50	8.03, 2.92, 2.75
	HOD	2.84	3.33	3.50
PVDF	-(CH ₂ -CF ₂) _n -	2.94	2.88	3.03
PVDF	Defekt -CF ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CF ₂ -	2.35	2.24	2.37
PVDF	-CF ₂ -CH ₂ -I	3.87	3.83	3.97
PVDF	-CH ₂ -CF ₂ -I	3.62	3.59	3.71
PVDF	-CF ₂ -CH ₃	1.80	1.76	1.84
PVDF	-CH ₂ -CF ₂ -H	6.30	6.33	6.43
PMMA	-OCH ₃	3.62	3.56	x
PS	-C ₆ H ₅	6.6 bis 7.2	x	6.6 bis 7.1
P4VP		x	8.26	x
P4VP		x	6.60	x

4.2.5 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) kann das Schmelz- und Kristallisationsverhalten von Polymeren untersucht werden. Hierbei können die Schmelz- und Kristallisationsenthalpien, die Kristallinität, die Schmelztemperaturen, die Kristallisationstemperaturen und die Glasübergangstemperaturen von Polymeren bestimmt werden.

Die Standard-DSC-Untersuchungen erfolgen mittels einer DSC 1/500658/200W von Mettler Toledo unter N₂-Atmosphäre mit einem N₂-Fluss von 50 mL·min⁻¹. Die SSA-Untersuchungen wurden unter den gleichen Bedingungen hingegen mit einer DSC 820 von Mettler Toledo durchgeführt. Die Aufteilung der Messungen auf beide DSC-Geräte hatte lediglich zeitliche und organisatorische Gründe. Für die Standard-DSC-Messung und die SSA-Untersuchungen wurden jedoch unterschiedliche Temperaturprogramme verwendet, diese finden sich in Abschnitt 4.3.1.

Zur monatlichen Kalibrierung der beiden DSCs werden die Standards Indium, Zink und n-Oktan verwendet. Bei der Kalibrierung mit Indium und Zink wird eine Abweichung der Schmelztemperaturen von ± 0.5 °C und bei den Schmelzenthalpien von 3.5 % vom Gerätehersteller Mettler Toledo toleriert. Bei der Kalibrierung des Niedrigtemperaturbereichs mittels n-Oktan wird sogar eine Abweichung der Schmelzenthalpie von 5 % toleriert. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der STARE-Software von Mettler Toledo und mit OriginPro.

Bestimmung der Kristallinität (X_C)

Zur Bestimmung der Kristallinität wird zuerst die spezifische Schmelzenthalpie ΔH_m pro Gramm Probe bestimmt, die nötig ist die Probe vollständig aufzuschmelzen. Die spezifische Schmelzenthalpie korreliert mit der Kristallinität. Die in der Literatur oft zitierte Schmelzenthalpie von einem unendlich großen α -phasigen 100 % kristallinen PVDF Kristallits geht auf Nakagawa et al.[114] zurück. Er fand heraus, dass die Schmelzenthalpie des 100 % kristallinen PVDFs $\Delta H_{m,100\%} = 25 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$ ist, dieses entspricht je nach Umrechnung 104.5 bis 104.7 J·g⁻¹. Mit Hilfe von Gleichung 10 lässt sich die Kristallinität der Probe aus $\Delta H_{m,100\%}$ und der mittels DSC gemessenen spezifischen Schmelzenthalpie ΔH_m bestimmen.

$$X_C = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,100\%}} \cdot 100 \% \quad \text{Gleichung 10}$$

X_C : Kristallinität in %

ΔH_m : spezifische Schmelzenthalpie in $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$

$\Delta H_{m,100\%}$: Schmelzenthalpie eines 100 % kristallinen Polymers in $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$

Da zur Bestimmung der Kristallinität mittels DSC die Schmelzenthalpie von einem unendlich großen 100 % kristallinen PVDF Kristallit $\Delta H_{m,100\%}$ benötigt wird und es keine 100 % kristallinen PVDF Kristallite in der Realität gibt, ist es nötig $\Delta H_{m,100\%}$ mit Hilfe der Hoffman-Weeks [115] und Gibbs-Thomson-Aufragungen [116] mittels Approximation zu bestimmen. Bei PVDF wird die Kristallinität zusätzlich durch Kettenverzweigungen und Defekte in Form einer fehlerhaften Kopf-Kopf- oder Schwanz-Schwanz-Verknüpfung der Monomere reduziert, was die Approximation erschwert. Zusätzlich ist es wahrscheinlich, dass α - und β -Phase unterschiedliche Schmelzenthalpien aufweisen. Zudem beruhen die Hoffman-Weeks und Gibbs-Thomson-Aufragungen auf Experimenten der Kristallisation des Polymers aus der Schmelze mittels DSC. Bei der Kristallisation von PVDF aus der Schmelze wird vorrangig α -Phase gebildet, was zusätzlich die Bestimmung von $\Delta H_{m,100\%}$ für PVDF in β -Phase erschwert. Es finden sich in der Literatur unterschiedliche Werte für $\Delta H_{m,100\%}$ von PVDF, einige davon finden sich in Tabelle 6.

Tabelle 6: Übersicht einiger Schmelzenthalpien eines 100 % kristallinen PVDFs $\Delta H_{m,100\%}$

$\Delta H_{m,100\%}$ von PVDF / $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$		Literatur
α -Phase	β -Phase	
104.5 bis 104.7	–	Nakagawa et al. [114]
93.04	103.4	Costa et al. [117]
–	219.7	Gradys et al. [118]

In der vorliegenden Arbeit wurde standardmäßig zur Bestimmung der Kristallinität von PVDF mit einem $\Delta H_{m,100\%}$ von $104.7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ gearbeitet. Außer im Abschnitt 5.3.5, hier wurde die Kristallinität der Proben zusätzlich mit Gewichtung auf die Phasenanteile nach Gleichung 11 berechnet und verglichen, um zu überprüfen, ob die Annahme für α - und β -Phase von $104.7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ zur Bestimmung der Kristallinität sinnvoll ist.

$$X_C = \frac{\Delta H_m}{F(\alpha) \cdot \Delta H_{m,\alpha,100\%} + F(\beta) \cdot \Delta H_{m,\beta,100\%}} \cdot 100 \% \quad \text{Gleichung 11}$$

$$\Delta H_{m,\alpha,100\%}: \alpha\text{-phasiges 100 \% kristallines PVDF mit } 104.7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \quad [114]$$

$$\Delta H_{m,\beta,100\%}: \beta\text{-phasiges 100 \% kristallines PVDF mit } 219.7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \quad [118]$$

$F(\alpha)$: α -Phasenanteil

$F(\beta)$: β -Phasenanteil

Bestimmung der molaren Verhältnisse von PVDF/P4VP Blockcopolymeren mittels DSC

Da sich die PVDF/P4VP Blockcopolymeren nach ihrer Synthese nicht in MeOH mit $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl ausfällen ließen, wurden die PVDF/P4VP Blockcopolymeren in 37%iger HCl ausgefällt und anschließend mit MeOH gewaschen, um das HCl zu entfernen. Als Nebeneffekt wird das als Nebenprodukt entstehende P4VP Homopolymer ebenfalls mit entfernt, da es in MeOH löslich ist.

Da die PVDF/P4VP Blockcopolymeren mit einem hohen Anteil an P4VP nach der Fällung nur noch eine sehr geringe Löslichkeit in gängigen NMR-Lösemitteln für PVDF (Aceton- d_6 , DMF- d_7 und DMSO- d_6) aufwiesen, konnten ihre molaren Verhältnisse nicht mittels NMR bestimmt werden. So wurde das molare Verhältnis der synthetisierten PVDF/P4VP Blockcopolymeren im Bereich von 0.09 bis 0.16 mit Hilfe der DSC approximiert.

Da die Kristallinität der PVDF/PMMA und PVDF/PS Blockcopolymeren in Bezug auf ihr molares Verhältnis tendenziell linear verläuft, ist davon auszugehen, dass dieses ebenfalls auf die PVDF/P4VP Blockcopolymeren zutrifft. Dieses ermöglicht aus den mittels ^1H -NMR in DMF- d_7 bestimmten molaren Verhältnissen und ihren zugehörigen Kristallinitäten die weiteren molaren Verhältnisse aus der Kristallinität zu approximieren. Abbildung 9 zeigt diese Approximation. Die durch die Approximation bestimmten molaren Verhältnisse sind mit einem Stern* markiert.

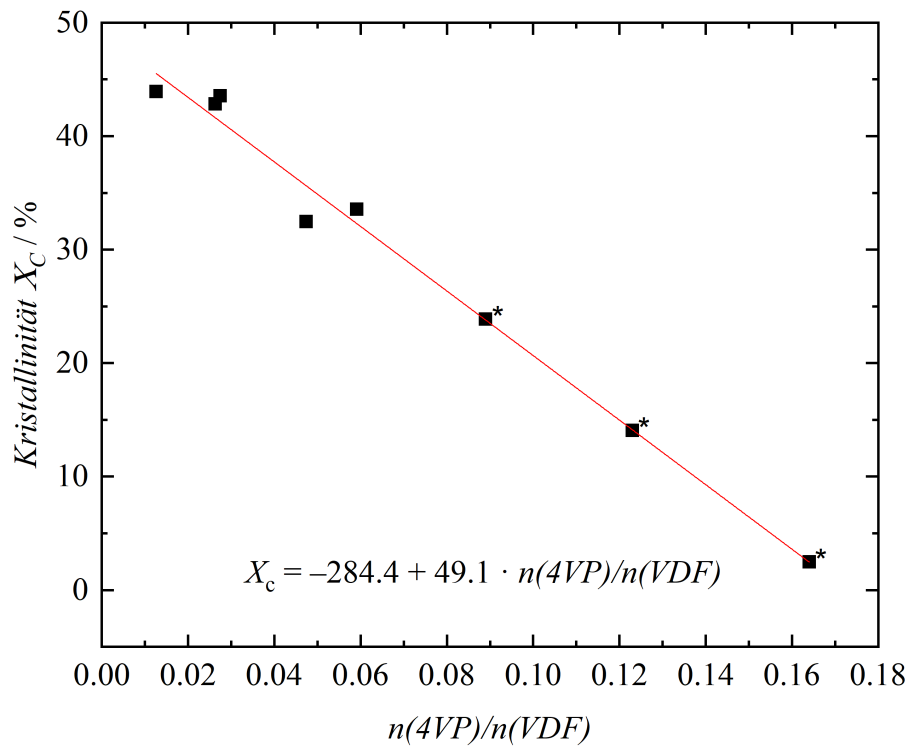


Abbildung 9: Bestimmung des molaren Verhältnisses $n(4VP)/n(VDF)$ der in DMF-d₇ unlöslichen PVDF/P4VP Blockcopolymere über die Kristallinität X_c .

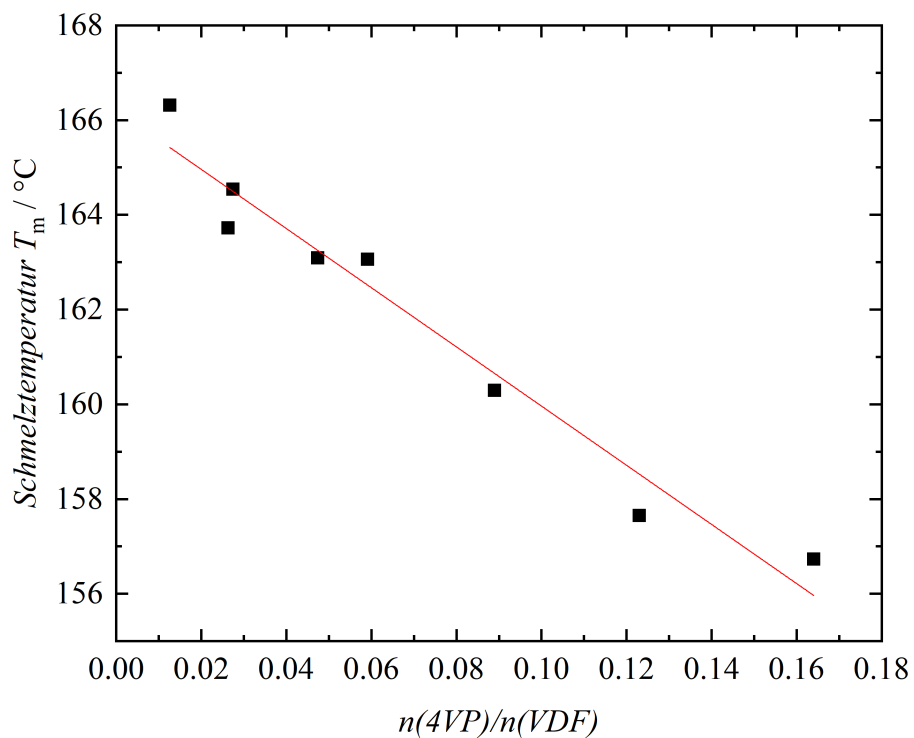


Abbildung 10: Kontrolle der mittels DSC bestimmten molaren Verhältnisse $n(4VP)/n(VDF)$ der PVDF/P4VP Blockcopolymere, welche sich nicht in DMF-d₇ lösten.

Um die Richtigkeit dieser Ergebnisse zu überprüfen, wurde anschließend auch die Tendenz der gemessenen Schmelztemperaturen der PVDF/P4VP Blockcopolymere überprüft. Die mittels DSC bestimmten Schmelztemperaturen werden gegen $n(4VP)/n(VDF)$ in Abbildung 10 aufgetragen. Auch hier zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Schmelztemperatur und den teilweise mittels $^1\text{H-NMR}$ und teilweise mittels DSC bestimmten molaren Verhältnissen. Durch die Bestimmung der Kristallinität konnte $n(4VP)/n(VDF)$ der synthetisierten PVDF/P4VP Blockcopolymere mit Werten von 0.09 bis 0.16 mittels DSC approximiert werden.

4.2.6 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Das thermische Abbauverhalten der Polymere wurde mit Hilfe einer TGA 850 von Mettler Toledo analysiert. Die thermogravimetrische Analyse (TGA) erfolgte in einem Temperaturbereich von 25 bis 800 °C unter kontinuierlichem N_2 -Fluss von $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ und mit einer konstanten Heiz- und Kühlgeschwindigkeit von $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der STARE-Software von Mettler Toledo.

4.2.7 Röntgendiffraktometrie (XRD)

β - und γ -Phase des PVDFs lassen sich nicht sicher mittels IR-Spektroskopie unterscheiden, daher wird zur Identifizierung der kristallinen Phasen des PVDFs auch Röntgendiffraktometrie (XRD) eingesetzt. Die Identifikation der kristallinen Phasen des PVDFs mittels XRD erfolgt nach Martins et al. [9]. Die β -Phase zeigt einen einzelnen charakteristischen Reflex bei 20.26° . Tritt der Reflex jedoch bei 20.04° auf und zeigt eine Schulter bei 18.5° , so ist dieses der γ -Phase zuzuordnen. Die α -Phase zeigt hingegen neben einem Reflex bei 26.56° mehrere sehr scharfe Reflexe bei 17.66° , 18.30° und 19.90° .

Die XRD-Messungen erfolgten mit zwei verschiedenen Geräten. Zum einen wurden XRD-Messungen mit einem STOE STADI P (Stoe & Cie GmbH, Darmstadt) durchgeführt, welches mit einer $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ Röntgenröhre (K_{α} Wellenlänge λ von 1.54056 \AA) ausgestattet war. Messung und Auswertung erfolgten mit der Software STOE WinXPOW Version 2.20 (Stoe & Cie GmbH, Darmstadt). Die XRD-Spektren wurden von J. Adams aufgenommen.

Zum anderen wurden XRD-Messungen mit einem Röntgendiffraktometer (Empyrean, Panalytical, Almelo, Niederlande) mit 40 kV und einer 40 mA-Quelle in einer 2θ -Geometrie

unter Verwendung einer Röntgenröhre mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die XRD-Spektren wurden von A. Martinez aufgenommen.

4.2.8 Software

Zur Auswertung der Daten wurde mit OriginPro (OriginLab Corporation, Northampton), OPUS (Bruker Optik GmbH, Ettlingen), TopSpin (Bruker Optik GmbH, Ettlingen) und mit der STARe-Software (Mettler Toledo, Columbus) gearbeitet.

4.3 Synthese und Kristallisationsbedingungen

Es wurde im Rahmen dieser Arbeit zumeist mit der hier erläuterten Synthesemethode und Kristallisationsmethode gearbeitet, bei abweichender Durchführung wird dieses gekennzeichnet und genauer erläutert.

4.3.1 Kristallisationsmethoden

In der vorliegenden Arbeit wurde sich im Speziellen mit zwei Arten der Kristallisation von PVDF Homopolymer, PVDF Blends und PVDF Blockcopolymeren beschäftigt. Diese sind die Kristallisation aus der Schmelze und die Fällungskristallisation.

Kristallisation aus der Schmelze mittels Standard-DSC

Die Kristallisation aus der Schmelze und die Analyse der mittels Fällungskristallisation gewonnenen Proben erfolgte mittels DSC. Beim Aufschmelzen und Kristallisieren der Proben wird mit Heiz- und Kühlraten von $10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ im Bereich von -80 bis $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gearbeitet. Die Proben werden zunächst aufgeschmolzen, wieder kristallisiert und erneut aufgeschmolzen. So werden zwei Aufheizkurven (AHK) und eine Abkühlkurve (AKK) erhalten. Das in Abbildung 11 gezeigte DSC-Temperaturprogramm wird in der folgenden Arbeit als Standard-DSC zur Untersuchung von PVDF Proben bezeichnet.

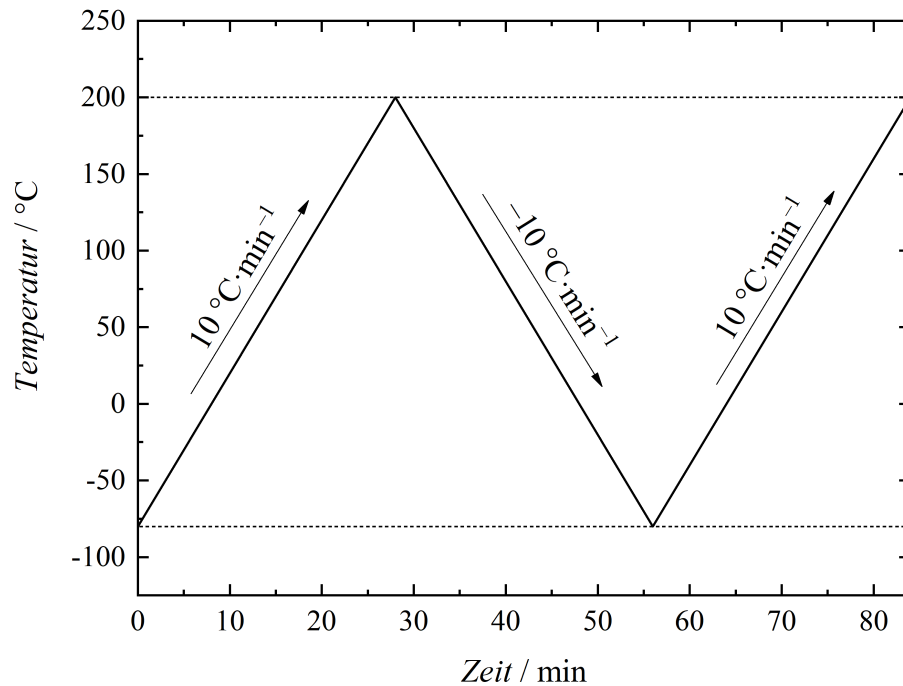


Abbildung 11: Temperaturprogramm der Standard-DSC zur Untersuchung von PVDF Proben

Kristallisation aus der Schmelze mittels SSA

Bei der SSA handelt es sich um eine besondere Art der Kristallisation aus der Schmelze. Für die Untersuchung von PVDF Proben mit der SSA wurde eine Methodenentwicklung durchgeführt. Diese Methodenentwicklung und die Ergebnisse der optimierten SSA-Methode findet sich in Abschnitt 5.2. Hierfür wurden verschiedene SSA-Parameter variiert. Die verschiedenen Methoden finden sich im Anhang.

Das in Abbildung 12 dargestellte SSA-Temperaturprogramm wurde als optimale Methode zur Untersuchung von PVDF Proben gefunden. Diese SSA-Methode wurde eingesetzt, um Blockcopolymere auf ihre Mikrophasenseparation zu untersuchen. Dabei wurden alle Polymere einer Reihe auf ihr $T_{S,ideal}$ mit SN-Experimenten untersucht. Die gesamte Polymerreihe wurde dann mit demselben SSA-Temperaturprogramm mit dem höchsten $T_{S,ideal}$ vermessen. Um die durch die SSA-Behandlung erhaltenen kristallinen Phasen des PVDFs zu untersuchen, muss jedoch der letzte Aufheizschritt weggelassen werden, da sonst die Probe wieder vollständig aufschmilzt.

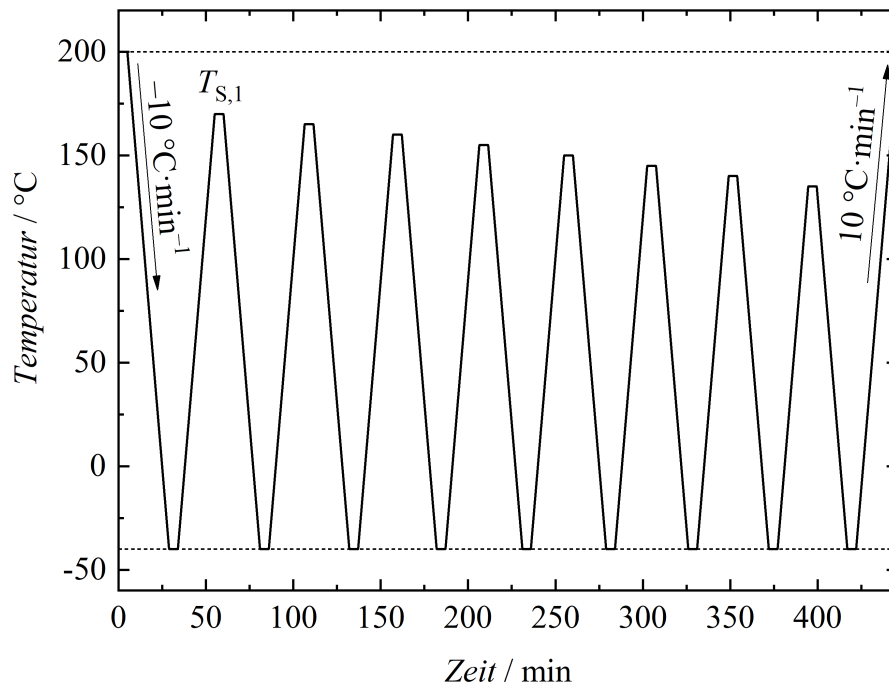


Abbildung 12: Für PVDF optimiertes SSA-Temperaturprogramm; $T_{S,1}$ muss dabei dem zu untersuchenden Polymer oder der Polymerreihe angepasst werden.

Fällungskristallisation

Bei der Fällungskristallisation wird ein Lösemittel und ein Fällungsmittel, in welchem das Polymer unlöslich ist, benötigt. Zuerst wird das Polymer in dem Lösemittel gelöst und anschließend wird das Fällungsmittel im Überschuss zugegeben. So wird ein ternäres Stoffgemisch erhalten.

In diesem Abschnitt soll die Standardprozedur der in dieser Arbeit verwendeten Fällungskristallisation dargestellt werden. Als Fällungsmittel für die Fällung von PVDF Homopolymer, PVDF Blends und PVDF/PMMA sowie PVDF/PS Blockcopolymere wurde MeOH verwendet. Dem Fällungsmittel wurden ebenfalls als Ionenquelle bestimmte Mengen an HCl, NaOH, deionisiertes H₂O oder verschiedene Salze zugegeben, um den Einfluss der Ionen auf die Fällung des PVDFs zu untersuchen.

In der Standardprozedur wurde mit 1.2 mol·L⁻¹ HCl in MeOH als Fällungsmittel in zehnfachem Überschuss zum Lösemittel gearbeitet (2 mL Lösemittel → 20 mL Fällungsmittel). 10 Vol.-% rauchende HCl in MeOH entsprechen dabei einer Konzentration von 1.2 mol·L⁻¹ HCl in MeOH. Zur Fällung der hergestellten PVDF/P4VP Blockcopolymere wurde unverdünnte rauchende HCl verwendet. Die nach der Fällung erhaltene Suspension wurde anschließend

filtriert und das erhaltene Polymer mehrfach mit MeOH gewaschen. Das Polymer wurde über Nacht bei Raumtemperatur und für 48 Stunden bei 50 °C und reduziertem Druck bei 0.1 bar getrocknet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit den Lösemitteln DMAc, DMF, DMSO, GBL und Aceton gearbeitet. Bei der Fällungskristallisation wurden in der Regel 100 mg Homopolymer, Blend oder Blockcopolymer in 2 mL Lösemittel gelöst. Da die Löslichkeit von PVDF in Aceton jedoch begrenzt ist, wurden hier lediglich 50 mg Polymer in 2 mL Aceton gelöst.

4.3.2 Herstellung von PVDF Blends

Zur Herstellung der PVDF Blends wurden die gewünschten Mengen an Polymeren eingewogen und mit 2 mL DMAc pro 100 mg Polymerblend versetzt. Die Lösung wurde anschließend bei 90 °C für 30 min gerührt und dabei gelöst. Anschließend wurden die Polymerblends mittels Fällungskristallisation kristallisiert indem die Polymerblendlösung in dem zehnfachen Volumen an 1.2 mol·L⁻¹ HCl in MeOH ausgefällt wurde. Zum Schluss wurden die gefällten Polymerblends abfiltriert, mehrfach mit MeOH gewaschen und über Nacht bei Raumtemperatur sowie für 48 Stunden bei 50 °C und bei 0.1 bar getrocknet.

In Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen zu Polymerblends von PVDF und PMMA Homopolymer und von PVDF und PS Homopolymer durchgeführt. Ebenfalls wurden Blends von einem PVDF Blockcopolymer mit verschiedenen PVDF Homopolymeren untersucht.

4.3.3 Synthese von PVDF Blockcopolymeren

In dieser Arbeit wurden PVDF Blockcopolymere mit PMMA, PS und P4VP hergestellt. Für die Synthese der Blockcopolymere wurde der Makroinitiator I-PVDF-I P35 eingesetzt. Dieser hat ein M_n von 61429 g·mol⁻¹, somit sind in 100 mg Makroinitiator P35 $1.6 \cdot 10^{-6}$ mol PVDF Ketten enthalten. Pro Iod-Endgruppe des PVDFs wurden zwei Mn₂(CO)₁₀ Moleküle, also vier Mn(CO)₅-Radikale eingesetzt, dieses entspricht zwei Äquivalenten Halogenabsorber Mn₂(CO)₁₀ pro Iod-Endgruppe. Durch die zwei Iod-Endgruppen des verwendeten Makroinitiators P35 wird somit $6.5 \cdot 10^{-6}$ mol Mn₂(CO)₁₀ zur Synthese eingesetzt, was 2.5 mg Mn₂(CO)₁₀ entspricht. Die Synthese der Blockcopolymere erfolgte mittels UV-Licht bei 90 °C für 30 Minuten (min) unter Rühren. Hierfür wird eine UV-Lichtquelle vom Typ Oriel 60006 lamp (LOT group, Darmstadt, Deutschland), ein Filter und ein Ölbad mit einer Heizplatte,

welche sowohl rühren als auch heizen konnte, verwendet. Anschließend folgten die Fällung und die Trocknung analog zu den Blends.

Synthese der PVDF/PMMA und PVDF/PS Blockcopolymere

Für die Synthese der PVDF/PMMA und PVDF/PS Blockcopolymere wurden der Makroinitiator I-PVDF-I, der Halogenabsorber $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, 2 mL DMAc und das entsprechende Monomer MMA oder S in einen Kolben samt Rührfisch gegeben und mit einem Septum verschlossen. Die genauen Mengen der zur Synthese eingesetzten Chemikalien finden sich in Tabelle 7 und Tabelle 8. Das Septum wurde dann mit einer Spritzenkanüle, kombiniert mit einem Luftballon, durchstoßen. Der Luftballon diente als Druckausgleich für die sich im Ölbad erwärmende Lösung. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 5 min mit N_2 gespült, um O_2 aus dem Kolben zu entfernen. Eine zweite Spritzenkanüle diente dabei als Auslass. Durch das Spülen mit N_2 füllte sich ebenfalls der Luftballon, dieser wurde mehrmals durch Drücken entleert. Nach dem Spülen der Reaktionslösung wurden die Spritzenkanülen des Ein- und Auslasses entfernt. Anschließend wurde der Kolben in das auf 90 °C vortemperierte Ölbad gegeben und die UV-Lichtquelle eingeschaltet. Nach 30 min Reaktionszeit erfolgte die Fällungskristallisation in zehnfachem Überschuss an MeOH mit $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl nach Abschnitt 4.3.1. Nach der Fällungskristallisation wurde das ausgefällte Polymer filtriert, mehrfach mit MeOH gewaschen und über Nacht bei Raumtemperatur sowie für 48 Stunden bei 50 °C und bei 0.1 bar getrocknet.

Des Weiteren wurde noch ein PVDF/PMMA Blockcopolymer cpm64ps ausgehend von dem Makroinitiator I-PVDF-I P128 (M_n : $7364 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) mit einem $n(\text{MMA})/n(\text{VDF})$ von 0.32 hergestellt und genauer analysiert. Hierfür wurde mit 100 mg I-PVDF-I P128, 21.2 mg Halogenabsorber $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, 0.2 mL MMA und 2 mL DMAc gearbeitet. Die Menge an Halogenabsorber $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ entspricht dabei zwei Äquivalenten Halogenabsorber $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ pro Iod-Endgruppe.

Tabelle 7: Einwaagen m , Volumina V und Stoffmengen n der für die Synthese der PVDF/PMMA Blockcopolymere verwendeten Chemikalien

Probenname	$n(\text{MMA})/n(\text{VDF})$	$m(\text{I-PVDF-I, P35}) / \text{mg}$	$m(\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}) / \text{mg}$	$V(\text{MMA}) / \text{mL}$	$n(\text{MMA}) / \text{mmol}$
cp-MMA-1	0.03	100.2	2.6	0.1	0.9
cp-MMA-2	0.09	100.0	2.5	0.2	1.9
cp-MMA-3	0.13	100.0	2.5	0.3	2.8
cp-MMA-4	0.21	100.1	2.6	0.4	3.8
cp-MMA-5	0.29	100.2	2.7	0.5	4.7
cp-MMA-6	0.39	100.0	2.5	0.6	5.6
cp-MMA-9	0.51	100.2	2.6	0.8	7.5
cp-MMA-8	0.53	100.1	2.5	0.9	8.4
cp-MMA-10	0.56	100.1	2.5	1.0	9.4

Tabelle 8: Einwaagen m , Volumina V und Stoffmengen n der für die Synthese der PVDF/PS Blockcopolymere verwendeten Chemikalien

Probenname	$n(\text{S})/n(\text{VDF})$	$m(\text{I-PVDF-I, P35}) / \text{mg}$	$m(\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}) / \text{mg}$	$V(\text{S}) / \text{mL}$	$n(\text{S}) / \text{mmol}$
cp-S11-Wu	0.18	100.0	2.5	0.75	6.5
cp-S12-Wu	0.40	100.2	2.6	1.25	10.9
cp-S13-Wu	0.55	100.0	2.6	1.75	15.3
cp-S14-Wu	0.73	100.2	2.7	2.25	19.6
cp-S15-Wu	0.74	100.3	2.7	2.75	24.0
cp-S16-Wu	0.97	100.5	2.6	3.25	28.4
cp-S17-Wu	1.02	100.0	2.6	3.75	32.7

PVDF/P4VP Blockcopolymere

Da das Monomer 4VP sehr reaktiv ist, wurde dieses vor der Verwendung frisch destilliert. Eine Reaktion zum Homopolymer P4VP ist leicht an einer roten Färbung der Lösung zu erkennen.

Die Synthese der PVDF/P4VP Blockcopolymere erforderte eine veränderte Synthesestrategie. Der Makroinitiator I-PVDF-I P35 löst sich nicht im Monomer 4VP und das 4VP löst sich nur

eingeschränkt in DMAc sowie in anderen für PVDF typischen Lösemitteln. Daher mussten die Chemikalien in einer optimierten Reihenfolge zugegeben werden. Zuerst wurde das DMAc und das 4VP in zwei verschiedenen Kolben für fünf Minuten mit N₂ gespült, um O₂ zu entfernen. Danach wurde das DMAc auf 90 °C erwärmt und das Mn₂(CO)₁₀, der Makroinitiator und das 4VP zu dem heißen DMAc gegeben und anschließend für eine weitere Minute mit N₂ gespült. Der Versuch wurde anschließend gestartet indem die Lösung im Kolben in das 90 °C heiße Ölbad gestellt und mit dem UV-Licht für 30 min bestrahlt wurde. Die verwendeten Mengen finden sich in Tabelle 9. Bei höheren Konzentrationen an 4VP begann sich die Reaktionslösung zu trüben, daher wurde von höheren 4VP Konzentrationen bei der Synthese abgesehen.

Tabelle 9: Einwaagen m , Volumina V und Stoffmengen n der für die Synthese der PVDF/P4VP Blockcopolymere verwendeten Chemikalien

Probenname	$n(4VP)$ / $nVDF$	$m(I-PVDF-I)$ / mg	$V(DMAc)$ / mL	Mn ₂ (CO) ₁₀ / mg	$V(4VP)$ / mL	$n(4VP)$ / $mmol$
cp-4VP-22	0.01	300.4	5.5	8.0	0.5	4.7
cp-4VP-21	0.03	299.9	5.0	7.9	1	9.4
cp-4VP-25	0.03	300.0	5.0	8.0	1	9.4
cp-4VP-19	0.05	300.0	4.0	7.8	2	18.8
cp-4VP-20	0.06	299.9	4.5	7.8	1.5	14.1
cp-4VP-23	0.09	300.2	3.5	8.0	2.5	23.5
cp-4VP-18	0.12	300.2	3.0	7.8	3	28.2
cp-4VP-24	0.16	300.0	2.0	7.9	4	37.6

Die Reaktion des Makroinitiators zu den PVDF/P4VP Blockcopolymeren erfolgte anschließend bei 90 °C und unter UV-Bestrahlung. Nach 30 min wurden die erhaltenen Blockcopolymere in purer rauchender HCl ausgefällt, da diese in lediglich angesäuertem H₂O, MeOH und Ethanol mit 10 Vol.-% rauchender HCl nicht ausfielen. Anschließend wurden die Blockcopolymere mehrmals mit MeOH gewaschen, um HCl Reste und das während der Reaktion entstandene P4VP Homopolymer zu entfernen. Zum Schluss erfolgte die Trocknung, wie bei allen anderen Proben dieser Arbeit erst über Nacht bei Raumtemperatur und anschließend 48 Stunden bei 0.1 bar und 50 °C im Trockenschrank. Es wird ein beiges oder teilweise auch rosafarbenes Polymer erhalten.

5 Ergebnisse und Diskussion

Blockcopolymere und Blends sind für die Verarbeitung als Sensor und Aktuator besonders interessant, da sich Blockcopolymere und Blends bei ausreichender Kompatibilität des anderen Polymers mit dem PVDF und dem Harz besser in Harzmatrices integrieren lassen können als PVDF Homopolymer allein.

Um PVDF für Sensoren und Aktuatoren nutzen zu können, muss das PVDF in einer piezoelektrisch aktiven kristallinen Phase vorliegen, diese sind β -, γ - und δ -Phase. Da die β -Phase die stärkste piezoelektrisch aktive Phase aller kristallinen Phasen des PVDFs ist, ist diese von besonders hohem wissenschaftlichem und technischem Interesse [119].

Im Rahmen dieser Arbeit soll überprüft werden, in wie weit die Kristallisationsmethode selbst die Kristallisation von PVDF Homopolymer, PVDF Blockcopolymeren und seinen Blends beeinflusst. Hierfür werden zwei verschiedene Arten der Kristallisation verwendet, die Kristallisation aus der Schmelze (Abschnitt 5.1 und 5.2) und die Fällungskristallisation (Abschnitt 5.3). Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt auf der Untersuchung der entstehenden kristallinen Phase des PVDFs, der Kristallinität der Proben und der Veränderung von Schmelz- und Kristallisationstemperaturen und deren Beeinflussung durch die Kristallisationsarten.

In Abschnitt 5.1 werden die Ergebnisse zur Kristallisation von PVDF Homopolymer, PVDF Blends und PVDF Blockcopolymeren aus der Schmelze gezeigt. Ein besonderes Highlight ist dabei die Fraktionierung der kristallinen Lamellen nach ihrer Größe mittels sukzessiver Selbstnukleation und Annealing (SSA) in Abschnitt 5.2.

In Abschnitt 5.3 werden die Ergebnisse zu den Untersuchungen der Fällungskristallisation von PVDF dargestellt. Dieser Abschnitt fokussiert sich auf die Einflussparameter zur Ausbildung eines erhöhten Anteils an β -Phase. In Abschnitt 5.3 soll ebenfalls ein tieferes Verständnis der Ausbildung der β -Phase in der Fällungskristallisation erlangt werden, um diese gezielt zu beeinflussen. Zum Schluss soll in Abschnitt 5.3.8 eine mögliche Theorie zur Bildung des erhöhten Anteils an β -Phase bei der Fällungstheorie vorgestellt werden.

5.1 Kristallisation aus der Schmelze mittels Standard-DSC Untersuchungsmethode

Bei der Kristallisation aus der Schmelze wird meist α -phasiges PVDF gebildet. Um β -phasiges PVDF Homopolymer aus der Schmelze zu erhalten, muss unter aufwendigen Bedingungen

gearbeitet werden. So entsteht beispielsweise β -Phase bei hohem Druck, durch Anlegen eines externen elektrischen Feldes oder durch sehr schnelles Abkühlen aus der Schmelze [9]. Ebenfalls konnte A. J. Lovinger [44] zeigen, dass PVDF sich auch bei Atmosphärendruck aus der Schmelze bildet, wenn ein KBr Kristall als Substrat verwendet wird.

Für PVDF Blends ist bereits bekannt, dass PVDF mit einer Reihe anderer Polymere z.B. Polyvinylacetat, Polyvinylmethylether, Poly- ϵ -caprolacton, Polytetramethylenadipat, Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyvinylfluorid und Polytrifluorethylen in einem bestimmten Zusammensetzungsbereich in der Schmelze mischbar ist [120–122]. In der Schmelze ist PMMA sogar über den gesamten Zusammensetzungsbereich makroskopisch mit PVDF mischbar, was durch die starken intermolekularen Wechselwirkungen von PVDF und PMMA erklärt wird [13, 55, 122]. Die starken intermolekularen Wechselwirkungen betreffen die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen $-\text{CF}_2$ von PVDF und $-\text{CH}_2$ von PMMA und die Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Carbonylgruppe von PMMA und $-\text{CH}_2$ von PVDF. Diese starken Wechselwirkungen des PVDFs mit dem PMMA sollen auch für die erhöhte Menge an β -Phase in PVDF/PMMA Blends im Vergleich zu PVDF Homopolymer verantwortlich sein. In den makroskopisch vollständig mischbaren PVDF/PMMA Blends wurde jedoch mikroskopisch Heterogenität festgestellt [13]. Darüber hinaus zeigen Blends aus PVDF und Polyethylmethacrylat auch einen erhöhten β -Phasenanteil durch Schmelzkristallisation [123]. Ebenso wurde ein erhöhter β -Phasenanteil für nicht mischbare PVDF/Nylon 11 Blends gefunden, der erhöhte β -Phasenanteil wird auf die dipolare intermolekulare Wechselwirkung zwischen PVDF und Nylon 11 zurückgeführt [65–67]. Diese zeigt, dass es durch das Blenden von PVDF mit anderen Homopolymeren zu einer Erhöhung des β -Phasenanteils des PVDFs kommen kann.

Es kann bei statistischen Copolymeren von VDF mit Trifluorethylen nach der Kristallisation aus der Schmelze und durch Verdampfen des Lösemittels vermehrt die all-trans Konformation der β -Phase des PVDFs ausgebildet werden [9]. Ebenfalls konnten Meereboer et al. [11] bei bestimmten Blockcopolymeren von VDF und 2-vinylpyridin (2VP) die Bildung von β -Phase aus der Schmelze beobachten. Eine erhöhte Menge an β -Phase aus der Schmelze wurde auch bei PVDF/Poly(vinylidenfluorid-cotetrafluorethylen) Blockcopolymeren in den Untersuchungen von Ma et al. [92] beobachtet.

Prinzipiell ist also die Bildung von β -phasigem PVDF aus der Schmelze möglich, es wird jedoch vorwiegend α -Phase erhalten.

In diesem Abschnitt wird sich besonders auf die Eigenschaften Kristallinität, die ausgebildete kristalline Phase, die Schmelztemperatur, die Unterkühlung und die Breite des Kristallisationspeaks fokussiert, da diese von besonderem Interesse sind. Die Höhe der Kristallinität ist als Voraussetzung, um möglichst hohe Anteile an den kristallinen Phasen des PVDFs (α , β , γ , δ und ϵ) zu erhalten, besonders interessant. Die Schmelztemperatur ist für die Verarbeitung des PVDF Materials besonders wichtig, da bei Überschreiten der Schmelztemperatur die kristalline Ordnung zerstört wird und das PVDF von seinen kristallinen Phasen in den amorphen Zustand übergeht. Bei erneuter Kristallisation kann sich die gebildete kristalline Phase ändern. Die ausgebildete kristalline Phase ist ebenfalls von hohem Interesse, da sich für piezoelektrische Anwendungen nur β -, γ - und δ -Phase des PVDFs eignen. Beim Kristallisieren aus der Schmelze wird bei Polymeren oft die sogenannte „Unterkühlung“ beobachtet und diese steht in Zusammenhang mit der Keimbildungsgeschwindigkeit. Die Breite des Kristallisationspeaks ist bei der Kristallisation aus der Schmelze ebenfalls sehr interessant, da von der Breite des Kristallisationspeaks auf die Kristallisationsgeschwindigkeit geschlossen werden kann.

In diesem Abschnitt soll die Ausbildung der kristallinen Phasen von PVDF bei der Kristallisation aus der Schmelze von PVDF Homopolymer, PVDF/PMMA Blends, PVDF/PS Blends und ihren Blockcopolymeren untersucht werden. Ebenfalls wurden Blends von PVDF Homopolymer und PVDF/PMMA Blockcopolymer untersucht. Bei PVDF/PMMA handelt es sich um ein makroskopisch kompatibles System, während PVDF/PS Blends weniger kompatibel sind. Diese Unterschiede werden im Folgenden genauer betrachtet.

Die in diesem Abschnitt über die Kristallisation aus der Schmelze dargestellten PVDF Blockcopolymere und Blends wurden vor dem Schmelzen mittels Fällungskristallisation gewonnen, hierfür wurde DMAc als Lösemittel und MeOH mit $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl als Fällungsmittel verwendet. Nach dem Entfernen von HCl-Resten durch mehrmaliges Waschen mit MeOH und dem vollständigen Trocknen im Trockenschrank bei $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ für 48 Stunden wurden die PVDF Blockcopolymere und Blends mittels DSC mit einer Heiz- und Kühlgeschwindigkeit von $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ untersucht und jeweils die Kristallisationskurve und die zweite Aufschmelzkurve nach der Kristallisation aus der Schmelze analysiert.

Mögliche Analogien und Unterschiede zwischen Blends und Blockcopolymeren sind hier von besonderem Interesse, daher werden in diesem Abschnitt auch PVDF Blendsysteme mit ihren entsprechenden PVDF Blockcopolymeren verglichen.

5.1.1 Untersuchungen von PVDF/PMMA und PVDF/PS Blends und ihren Blockcopolymeren

5.1.1.1 Kristallinität (X_c)

Um einen möglichst großen piezoelektrischen Effekt zu zeigen, sollte die Kristallinität der Probe möglichst hoch sein und das PVDF in β -Phase vorliegen. Jedoch ist auch gerade ein gewisser amorpher Anteil des PVDFs bei der späteren Verwendung als Aktuatoren und Sensoren von Vorteil. PZT-Piezokeramiken sind hochkristallin und dadurch spröde und empfindlich, daher müssen verformbare PZT-Piezokeramiken in einen duktilen Polymerwerkstoff eingebettet werden [6, 7]. Da im Vergleich zu den hochkristallinen, spröden und empfindlichen PZT-Piezokeramiken das PVDF als teilkristallines Material weniger spröde ist, lassen sich PVDF basierte Piezoelemente auf nicht planaren Oberflächen flexibler einsetzen [124].

Auch durch ein amorphes Polymer, welches dem teilkristallinen PVDF Homopolymer zugemischt wird (Polymerblend) oder als Blockcopolymer lässt sich die Kristallinität einstellen, dieses wird genauer in Abbildung 13 und Abbildung 14 gezeigt. Auch das Zumischen von kompatiblen oder teilweise kompatiblen amorphen Polymeren mit einer niedrigeren Glasübergangstemperatur als die Schmelztemperatur von PVDF, in der Form von PVDF Blends, kann für die Verarbeitung zu piezoelektrisch aktiven Bauteilen von Vorteil sein. Wenn das kompatible amorphe Polymer vor dem PVDF beim Erwärmen erweicht, kann das kompatible amorphe Polymer die teilkristallinen PVDF Partikel umhüllen und fixieren. Auch Blockcopolymere von mit PVDF kompatiblen oder teilweise kompatiblen amorphen Polymeren sollten hierfür geeignet sein, jedoch sind diese wesentlich aufwendiger herzustellen.

Je nach Taktizität sind PMMA und PS amorph oder teilkristallin. Nur die teilkristallinen Formen sind in der Lage zu kristallisieren. Amorphe Polymere erstarren hingegen ungeordnet. Sowohl das in dieser Arbeit zur Herstellung der Blends verwendete PMMA als auch das PS ist amorph. Ein amorphes Polymer ist an der Abwesenheit eines Schmelzpeaks bei der DSC-Untersuchung zuerkennen. Amorphe Polymere zeigen bei DSC-Untersuchungen lediglich eine Glasübergangstemperatur. Da das in dieser Arbeit verwendete PMMA und PS amorph ist, ist somit davon auszugehen, dass die gemessene spezifische Schmelzenthalpie vom PVDF ausgeht.

Da bei PVDF die kristallinen Phasen und somit ihre Kristallinität von besonderem Interesse sind, wurden verschiedene Blends und Blockcopolymere mit demselben PVDF hergestellt und

die Kristallinität anschließend mit der DSC bestimmt. Diese Analyse erfolgte für PVDF/PMMA und für PVDF/PS Blockcopolymere und ihre Blends.

Die kontrollierte Kristallisation der Blends und Blockcopolymere erfolgte aus der Schmelze mittels DSC mit einer Abkühlgeschwindigkeit von $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$. Durch Integration des Schmelzpeaks der zweiten AHK wird die Schmelzenthalpie der Probe erhalten. Die Schmelzenthalpie wird anschließend auf die Probenmasse normiert, somit wird die spezifische Schmelzenthalpie in $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ erhalten. Nach Gleichung 10 kann die Kristallinität einer Probe mit Hilfe von $\Delta H_{\text{m},100\%}$ bestimmt werden.

PVDF/PMMA Blockcopolymere und ihre Blends

Abbildung 13 zeigt die mittels DSC ermittelte Kristallinität für verschiedene PVDF/PMMA Blends und ihre Blockcopolymere in Abhängigkeit von $n(\text{MMA})/n(\text{VDF})$. $n(\text{MMA})/n(\text{VDF})$ des Blends ergibt sich aus der Einwaage und wird mittels Gleichung 23 bestimmt. $n(\text{MMA})/n(\text{VDF})$ wurde zusätzlich mittels $^1\text{H-NMR}$ überprüft und musste für alle PVDF/PMMA Blends korrigiert werden. Da das PMMA sehr fein bei der Fällungskristallisation ausgefallen ist, konnte es selbst mit einem Blaubandfilter nicht vollständig filtriert werden. Die Kristallinität bestimmt sich aus der mittels DSC gemessenen spezifischen Schmelzenthalpie, welche auf das Probengewicht normiert ist.

Bei der Kristallisation der PVDF/PMMA Blends im Vergleich zu ihren Blockcopolymeren werden sehr ähnliche Kristallinitäten erreicht. Sowohl für die PVDF/PMMA Blends als auch bei den Blockcopolymeren zeigt sich, dass sich die Kristallinität mit dem Anteil an PMMA reduziert. Je höher der Anteil an PVDF im Blockcopolymer oder Blend, desto höher ist auch die Kristallinität der Probe. Ab einem $n(\text{MMA})/n(\text{VDF})$ von 0.52 kann keine Kristallinität mehr für die untersuchten PVDF/PMMA Blockcopolymere und Blends bei der Kristallisation aus der Schmelze gemessen werden. Die Abnahme der Kristallinität mit der zugemischten Menge an PMMA lässt sich dadurch erklären, dass lediglich PVDF als teilkristallines Polymer in der Lage ist zu kristallisieren und im Vergleich das amorphe PMMA nicht kristallisieren kann, daher wird die Ausgangskristallinität des PVDF Homopolymers quasi durch das amorphe PMMA verdünnt, was zu einer niedrigeren Kristallinität der Blockcopolymere und Blends führt. Die Reduktion der Kristallinität der PVDF/PMMA Blockcopolymere und Blends scheint jedoch zusätzlich durch einen weiteren Faktor beeinflusst zu werden, da die Kristallinität sich stärker reduziert, als durch die Verdünnung allein zu erwarten ist.

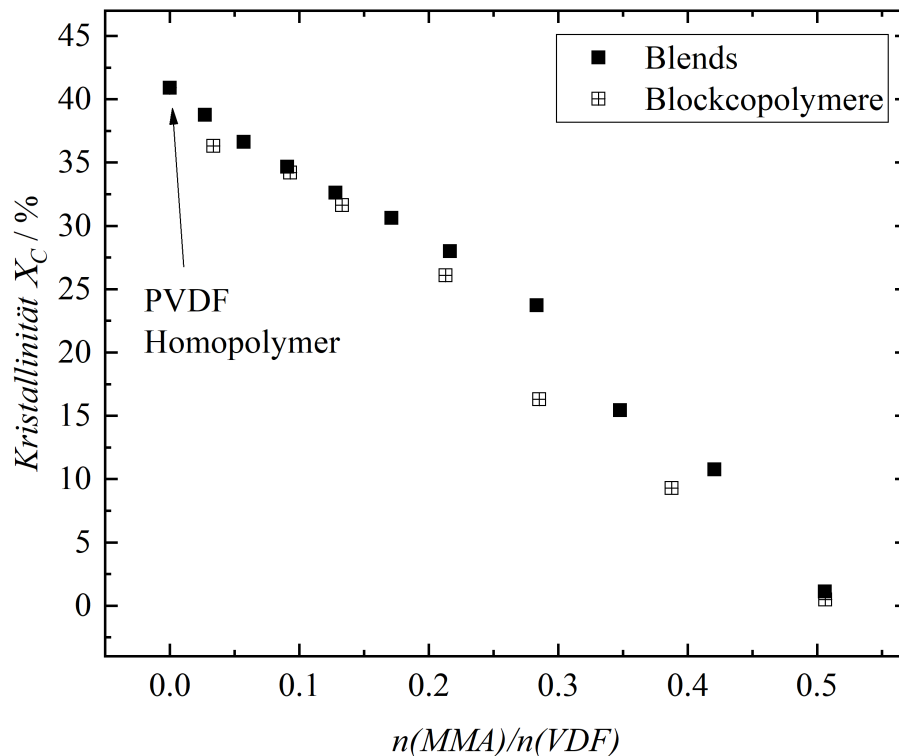


Abbildung 13: Abhängigkeit der Kristallinität von PVDF/PMMA Blends und ihren Blockcopolymeren von ihrem molaren Verhältnis $n(MMA)/n(VDF)$.

PVDF/PS Blockcopolymere und ihre Blends

In diesem Abschnitt soll ebenfalls die Kristallinität von PVDF/PS Blends und Blockcopolymeren untersucht werden. In Abbildung 14 wird die Kristallinität von PVDF/PS Blends und Blockcopolymeren nach einer Kristallisation aus der Schmelze gegen $n(S)/n(VDF)$ aufgetragen. $n(S)/n(VDF)$ der Blends ergibt sich aus der Einwaage und wird mittels Gleichung 23 bestimmt. $n(S)/n(VDF)$ der PVDF/PS Blends wurde stichprobenartig mittels $^1\text{H-NMR}$ bestimmt, das eingesetzte molare Verhältnis entsprach dem ausgefällten molaren Verhältnis.

Die untersuchten PVDF/PS Blockcopolymere zeigen ab einem molaren Verhältnis von $n(S)/n(VDF) = 0.74$ Kaltkristallisation. Kaltkristallisation wird auch Nachkristallisation genannt und ist ein Kristallisationsprozess oberhalb der Glasübergangstemperatur des Polymers während des Aufheizens. Die spezifische Schmelzenthalpie der Kaltkristallisation muss durch Subtraktion von der Gesamtschmelzenthalpie berücksichtigt werden, um die Kristallinität der Proben zu bestimmen.

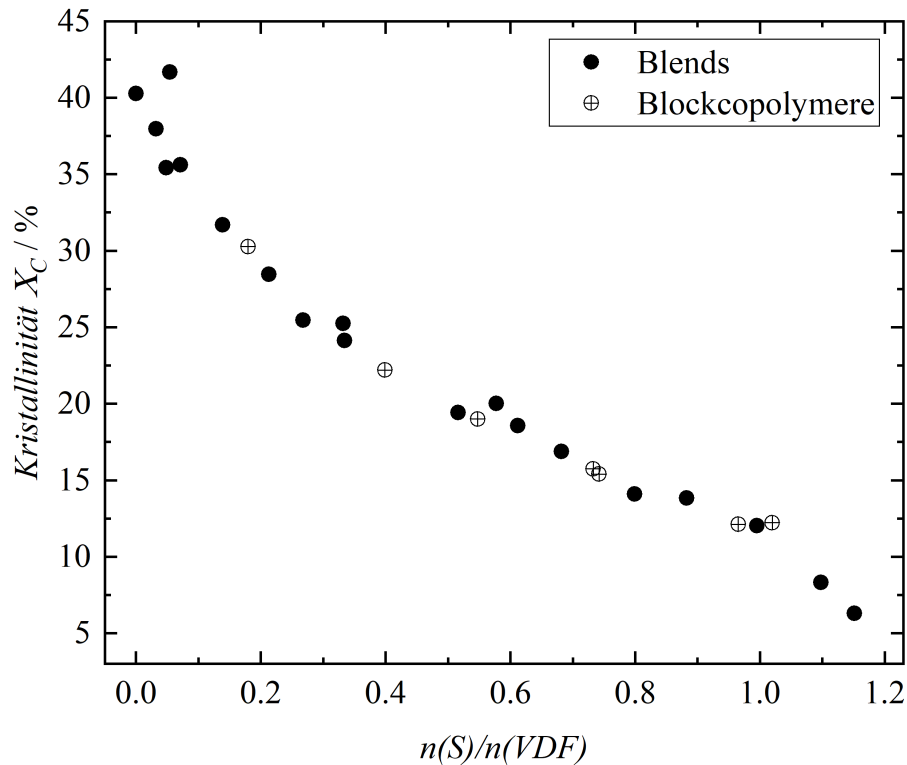


Abbildung 14: Abhängigkeit der Kristallinität von PVDF/PS Blends und ihren Blockcopolymeren von ihrem molaren Verhältnis $n(S)/n(VDF)$.

Die Kristallinität nimmt für die PVDF/PS Blockcopolymere und Blends mit $n(S)/n(VDF)$ ab, siehe Abbildung 14. Dieses zeigte sich auch bereits für die PVDF/PMMA Blockcopolymere und Blends (Abbildung 13). Erklärt werden kann dieses wiederum damit, dass zur Bestimmung der Kristallinität die spezifische Schmelzenthalpie verwendet wird und sich diese auf das Probengewicht bezieht, somit verdünnt das amorphe PS die Kristallinität des PVDFs. Im Vergleich der PVDF/PS Blockcopolymere und Blends mit den PVDF/PMMA Blockcopolymeren und Blends können jedoch höhere Kristallinitäten in Abhängigkeit von ihrem molaren Verhältnis erhalten werden. Da zur Synthese der Blockcopolymere und Blends das gleiche PVDF verwendet wurde, muss dieses Verhalten auf Unterschiede in der Kristallisation zurückzuführen sein. Um zu unterscheiden, ob zuerst das PVDF kristallisiert oder ob das amorphe Polymer erstarrt, wurden mittels DSC die Glasübergangstemperaturen des für die Blends verwendeten PMMA und PS bestimmt. Ebenfalls wurde die Kristallisationstemperatur des verwendeten PVDF mittels DSC untersucht. Es konnte eine Glasübergangstemperatur für das amorphe PMMA von 99 °C und für das amorphe PS von 105 °C gefunden werden. Die Kristallisationstemperatur von dem verwendeten PVDF lag bei 130 °C. Sowohl bei der Kristallisation von PVDF/PMMA als auch bei der Kristallisation von PVDF/PS aus der Schmelze kristallisiert zuerst das PVDF ($T_C \sim 130$ °C) und dann geht das

gummiartige amorphe PMMA (T_g 99 °C) bzw. PS (T_g 105 °C) in den festen Zustand über. Bei der Kristallisation von PVDF/PMMA Systemen ist bekannt, dass während der Kristallisation ein Teil des PMMA in Taschen in den PVDF Sphärolithen eingeschlossen wird [125]. Dieses scheint die Kristallisation des PVDF zu stören, weshalb geringere Kristallinitäten für die PVDF/PMMA Blockcopolymere und Blends im Vergleich zu den PVDF/PS Blockcopolymere und Blends erhalten werden.

5.1.1.2 Kristalline Phase des PVDFs bei der Kristallisation aus der Schmelze

Die bisher identifizierten kristallinen Phasen des PVDFs sind die α -, β -, γ -, δ - und ϵ -Phase. Auf Grund der gleichen Kettenkonformation lassen sich mittels IR Spektroskopie nur α/δ -, β - und γ/ϵ -Phase voneinander unterscheiden. Zusätzlich weisen die β - und γ/ϵ -Phase des PVDFs strukturelle Ähnlichkeiten auf, so dass einige IR-Schwingen gleich oder sehr ähnlich sind. Um β - und γ/ϵ -Phase sicher voneinander zu unterscheiden, wird XRD verwendet [9]. Mit XRD können auch α - und δ - Phase unterschieden werden [126]. In diesem Abschnitt soll die kristalline Phase, welche nach dem vollständigen Aufschmelzen in der DSC entstanden ist, genauer untersucht werden. Die Untersuchung der kristallinen Phase nach der Kristallisation aus der Schmelze wurde für einige in dieser Arbeit aufgeführten Proben durchgeführt. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse jedoch nur beispielhaft dargestellt.

In Abbildung 15 und Abbildung 16 sind beispielhaft ein PVDF Homopolymer (a), ein PVDF/PMMA Blockcopolymer (b), ein PVDF/PMMA Blend (c), ein PVDF/PS Blockcopolymer (d) und ein PVDF/PS Blend (e) dargestellt. Die für die jeweiligen kristallinen Phasen charakteristischen Peaks sind markiert. Die Breite der Markierungen entspricht der Auflösung von 4 cm^{-1} der FTIR-PAS-Spektren.

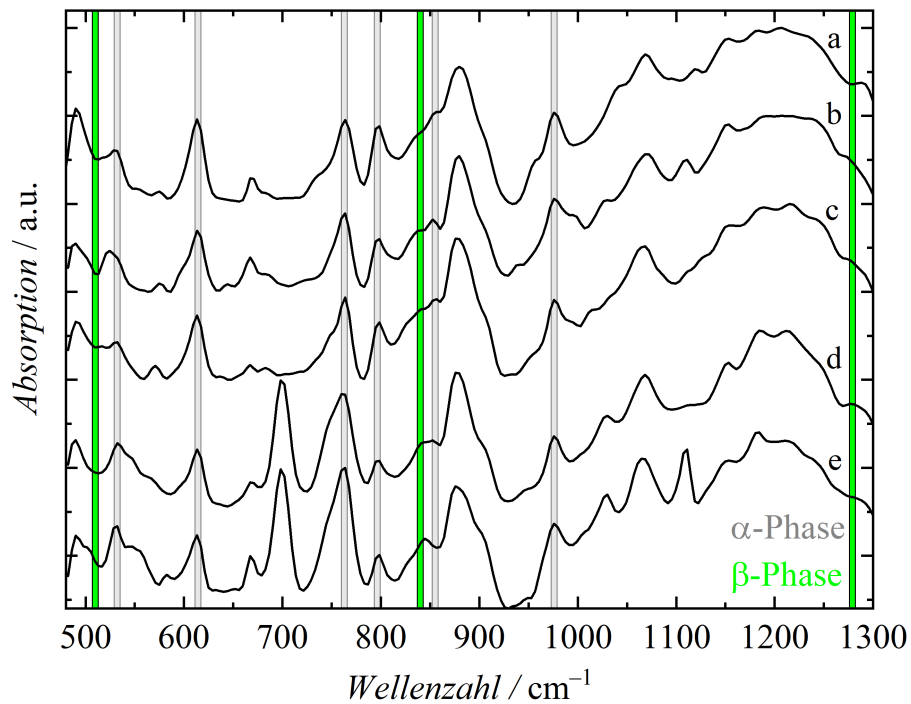


Abbildung 15: FTIR-PAS-Spektren der Untersuchung der α und β kristallinen Phase des PVDFs nach der Kristallisation aus der Schmelze: a) PVDF Homopolymer, b) PVDF/PMMA Blockcopolymer, c) PVDF/PMMA Blend, d) PVDF/PS Blockcopolymer, e) PVDF/PS Blend

Abbildung 15 zeigt, dass nach der Kristallisation eine Mischung aus α - und β -Phase des PVDFs für alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme vorliegt. Die α -Phase ist dabei die dominierende Phase.

Da die β - und die γ -Phase des PVDFs teilweise bei den gleichen oder bei sehr ähnlichen Wellenzahlen IR-Schwingungen aufweisen, so soll in einer separaten Abbildung die IR-Schwingungen der γ -Phase gezeigt werden. Dieses ist in Abbildung 16 gezeigt. Nach Cai et al. [107] ist die Schwingung bei 1234 cm⁻¹ charakteristisch für die γ -Phase, diese ist ebenfalls in Abbildung 16 markiert. Es wird deutlich, dass sich die Schwingung bei 1234 cm⁻¹ nur unwesentlich von ihrem benachbarten Tal unterscheiden lässt, d. h. es befindet sich nur ein geringer Anteil an γ -Phase in den aus der Schmelze kristallisierten Proben.

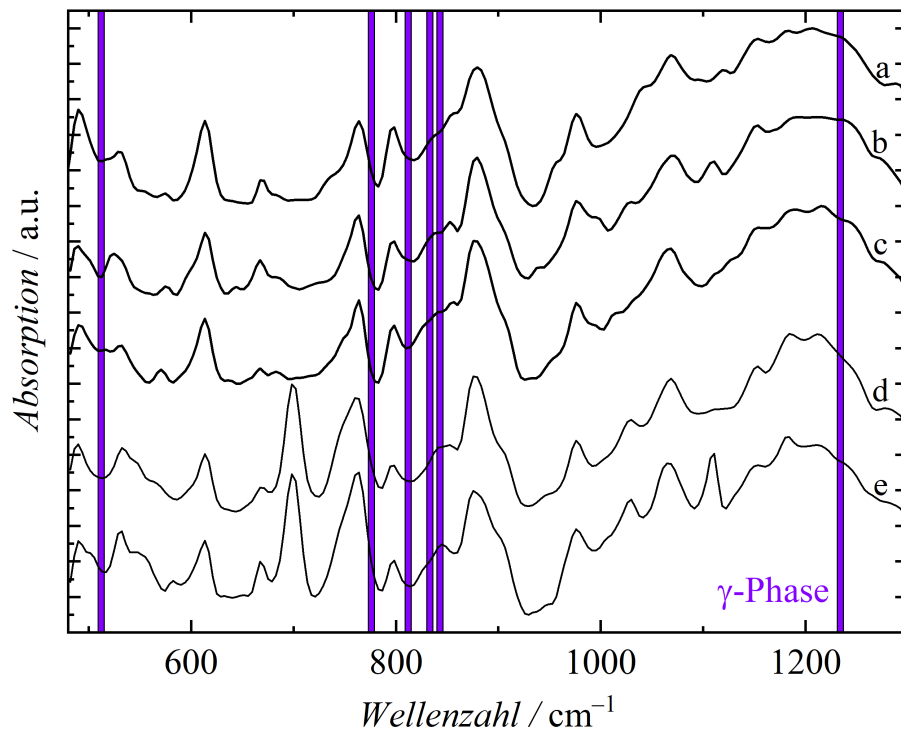


Abbildung 16: FTIR-PAS-Spektren der Untersuchung der γ kristallinen Phase des PVDFs nach der Kristallisation aus der Schmelze: a) PVDF Homopolymer, b) PVDF/PMMA Blockcopolymer, c) PVDF/PMMA Blend, d) PVDF/PS Blockcopolymer, e) PVDF/PS Blend

Mit der Gleichung 1 von Gregori et al. [9, 60] lässt sich der β -Phasenanteil mittels der Absorption bei den Wellenzahlen 766 cm^{-1} (α -Phase) und 840 cm^{-1} (β -Phase) für ein PVDF quantifizieren, welches keine γ -Phase zeigt. Diese Formel wurde auch in diesem Abschnitt für die Bestimmung des β -Phasenanteils von PVDF Homopolymeren, PVDF/PMMA Blockcopolymeren und Blends verwendet. Da PS eine Absorption bei der Wellenzahl 760 cm^{-1} zeigt und diese sich in den PS-haltigen Blends und Blockcopolymeren deutlich mit der Absorption der α -Phase bei der Wellenzahl von 766 cm^{-1} überlagerten, wurde die Formel von Gregori et al. [60] modifiziert. Diese Modifizierung erfolgte so, dass ebenfalls der β -Phasenanteil mittels einer anderen Absorption der α -Phase bei der Wellenzahl von 614 cm^{-1} bestimmt werden kann. Details dazu finden sich in Abschnitt 4.2.2.

In Tabelle 10 ist der gemittelte β -Phasenanteil aller in diesem Abschnitt untersuchten Systeme nach der Kristallisation aus der Schmelze dargestellt. Nach der Quantifikation zeigt sich, dass die erhaltene dominierende kristalline Phase für die PVDF Homopolymere, PVDF/PS Blends und PVDF/PS Blockcopolymer die α -Phase des PVDFs ist. Die IR-Spektren in Abbildung 15 und Abbildung 16 zeigen, es werden ebenfalls auch hohe Mengen an β -Phase ausgebildet,

während die γ -Phase nur in sehr untergeordnetem Maße detektiert wurde oder nicht mittels FTIR-PAS identifiziert werden konnte. Die im Vergleich leicht erhöhte Menge an β -Phase der PVDF/PMMA Blends und Blockcopolymere ist auf die starke intermolekulare Wechselwirkung des PMMAs mit dem PVDF zurückzuführen [13, 55, 122].

Tabelle 10: Gemittelter β -Phasenanteil $\bar{F}(\beta)$ aller untersuchten Proben nach der Kristallisation aus der Schmelze

Polymersysteme (n: Anzahl der Proben)	$\bar{F}(\beta)$
PVDF Homopolymere (n = 6)	0.47
PVDF/PMMA Blends (n = 10)	0.53
PVDF/PMMA Blockcopolymere (n = 6)	0.54
PVDF/PS Blends (n = 10)	0.46
PVDF/PS Blockcopolymere (n = 6)	0.47

5.1.1.3 Schmelztemperatur (T_m)

Die Veränderung mit der Schmelztemperatur in Abhängigkeit von $n(X)/n(VDF)$ ist ebenfalls für Blockcopolymere und Blends besonders interessant. Falls sich die Schmelztemperatur der Blockcopolymere und Blends durch die Menge an PMMA oder PS zu niedrigeren Temperaturen verschiebt, muss dieses bei der Verarbeitung zu piezoelektrischen Bauteilen berücksichtigt werden. Während der Verarbeitung und während des späteren Gebrauchs des Piezoelementes darf die Schmelztemperatur nicht überschritten werden, da sonst das kristalline Gedächtnis gelöscht wird und somit die zuvor erhaltene kristalline Phase verloren geht.

Allgemein lassen sich folgende Aussagen über die Abhängigkeit der Schmelztemperatur machen. Die Schmelztemperatur steigt mit der Molmasse eines Polymers [127]. Verzweigungen reduzieren im Gegensatz dazu die Schmelztemperatur und die Glasübergangstemperatur eines Polymers [128, 129]. Ebenfalls zu erhöhten Schmelztemperaturen führen Polymere mit starken intermolekularen Wechselwirkungen, wie z.B. Nylon [130] oder eher steifen Ketten, wie Polyphenylen [131].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Schmelztemperaturen von PVDF Homopolymer, PVDF/PMMA Blends, PVDF/PS Blends und ihren Blockcopolymeren untersucht. Bei PVDF, wie auch schon für andere teilkristalline Polymere, tritt manchmal ein multimodaler Schmelzpeak auf [132–135]. Korrespondierend zur Literatur wurden in der vorliegenden Arbeit

bei der Untersuchung von PVDF oft bimodale oder sogar trimodale Schmelzpeaks beobachtet. Es finden sich für die Interpretation des multimodalen Schmelzpeaks des PVDFs in der Literatur drei verschiedene Ansätze.

Als ein Ansatz wird das Auftreten eines multimodalen Schmelzpeaks in der Literatur in Bezug auf PVDF mit dem gleichzeitigen Vorhandensein von verschiedenen kristallinen Phasen des PVDFs in einer Probe in Verbindung gebracht [136–138].

Im Gegensatz dazu findet sich ebenfalls in der Literatur, dass das Auftreten eines multimodalen Schmelzpeaks lediglich von unterschiedlich großen Lamellen hervorgerufen wird und daher nicht durch verschiedene kristalline Phasen des PVDF verursacht werden soll [139–141]. Je schmaler und uniformer der Schmelzpeak, desto homogener sind die kristallinen Lamellen in der Probe [104].

Als dritten Ansatz findet man, dass die multimodalen Schmelzpeaks von PVDF auf Schmelz- und Rekristallisationsprozesse während des Schmelzens zurückzuführen sind [132, 142]. So ein Schmelz-, Rekristallisations- und wieder Schmelzprozess während des Aufheizens der DSC, welcher zu einer bimodalen Schmelztemperatur führt, ist für PVDF in Abbildung 17 schematisch dargestellt. Zur Vereinfachung wurden für die multiple Kurvenanpassung in Abbildung 17 Gaußkurven verwendet. Bei dem Schmelz-, Rekristallisations- und wieder Schmelzprozess schmelzen ein Teil der ursprünglichen monomodal verteilten Lamellen (1) und gleichzeitig kristallisieren diese wieder als dickere Lamellen während des Heizens (2). Die so neu kristallisierten dickeren Lamellen schmelzen dann anschließend bei höheren Temperaturen (3), so entsteht ein bimodaler Schmelzpeak. Bei dem Schmelz-, Rekristallisations- und wieder Schmelzprozess wäre auch eine Umwandlung der kristallinen Phase des PVDF während des Aufheizens von z. B. zuvor β -Phase zu aus der Schmelze kristallisierter α -Phase denkbar, da die α -Phase des PVDFs die thermodynamisch stabilste Phase [143] ist. Bei weiterer Temperaturerhöhung schmilzt dann wieder die zuvor während des Aufheizens der DSC aus der Schmelze rekristallisierte α -Phase.

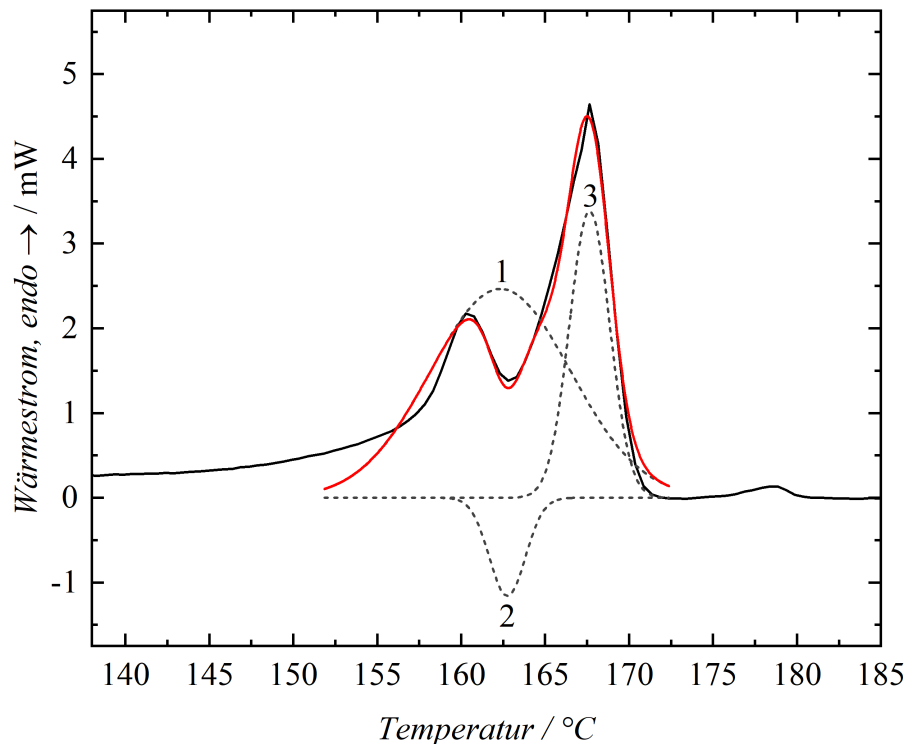


Abbildung 17: Multimodale Schmelzpeaks des PVDFs – Schematische Darstellung des Schmelz- (1), Rekristallisations- (2) und wieder Schmelzprozesses (3) während des Aufheizens

Bei der Analyse der kristallinen Phase in Abschnitt 5.1.1.2 zeigt sich, dass sich zu ungefähr 55 % α -Phase und 45 % β -Phase bildet, während die Ausbildung der γ -Phase nicht beobachtet werden konnte. Da sich α - und δ -Phase sowie γ - und ε -Phase nicht mittels IR unterscheiden lassen, ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass sich ebenfalls δ -Phase bei der Kristallisation aus der Schmelze gebildet hat. Die δ -Phase lässt sich nur mit XRD identifizieren, jedoch zeigt die δ -Phase sehr ähnliche Reflexe zur α -Phase und es muss bei gleichzeitigem Auftreten von α - und δ -Phase mit multipler Kurvenanpassung (Dekonvolution) gearbeitet werden [126].

Bei der Analyse der ersten AHK von mit $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl in MeOH gefälltem PVDF zeigt sich jedoch fast reine β -Phase bei zugleich ebenfalls auftretenden multimodalen Schmelztemperaturen. Auch zeigen die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten PVDF/PS Blockcopolymere nur einen monomodalen Schmelzpeak der Schmelztemperatur bei gleichzeitiger mittels FTIR-PAS identifizierter Mischung aus α - und β -Phase. Dieses ist ein Hinweis, dass die multimodalen Schmelzpeaks nicht durch unterschiedliche kristalline Phasen des PVDFs in einer Probe hervorgerufen werden. Es ist somit wahrscheinlicher, dass die multimodalen Schmelzpeaks auf unterschiedlich dicke kristalline Lamellen und auf Schmelz-, Rekristallisations- und wieder Schmelzprozesse zurückzuführen sind.

PVDF/PMMA Blends und ihre Blockcopolymere

Bei der DSC-Analyse von PVDF Homopolymer, PVDF/PMMA Blends und PVDF/PMMA Blockcopolymere nach der Kristallisation aus der Schmelze wurden sowohl trimodale, bimodale und aber auch monomodale Schmelzpeaks gefunden. In Abbildung 18 sind exemplarisch die typischen Verläufe der trimodalen, bimodalen und aber auch monomodalen Schmelzpeaks gezeigt. Es sind die zweiten AHKs der DSC des zur Synthese der Blockcopolymere und zur Herstellung der Blends verwendete PVDF Homopolymer und zwei PVDF/PMMA Blends und drei PVDF/PMMA Blockcopolymere dargestellt.

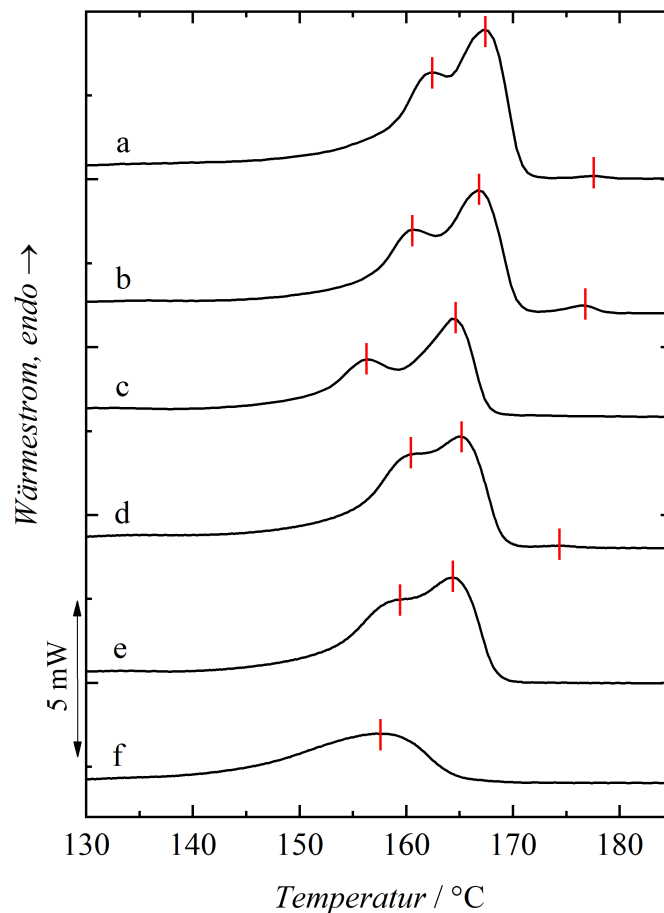


Abbildung 18: Beispiele der multimodalen Schmelzpeaks des PVDF/PMMA Systems nach der Kristallisation aus der Schmelze; PVDF Homopolymer (a), PVDF/PMMA Blend mit $n(\text{MMA})/n(\text{VDF})$ von 0.06 (b), 0.17 (c) und PVDF/PMMA Blockcopolymer mit $n(\text{MMA})/n(\text{VDF})$ von 0.09 (d), 0.13 (e) und 0.29 (f)

Das PVDF Homopolymer zeigt einen trimodalen Schmelzpeak (Abbildung 18 a). Abbildung 18 b und c zeigen Beispiele eines bimodalen und eines trimodalen Schmelzpeaks von

PVDF/PMMA Blends. In Abbildung 18 d–f sind Beispiele eines trimodalen, bimodalen und monomodalen Schmelzpeaks von PVDF/PMMA Blockcopolymer dargestellt.

Abbildung 19 und Abbildung 20 zeigen eine Übersicht der Schmelztemperaturen verschiedener PVDF/PMMA Blockcopolymer und Blend Zusammensetzungen von PVDF und PMMA nach der Kristallisation aus der Schmelze. Das für die hier gezeigten PVDF Blends und PVDF Blockcopolymere genutzte PVDF Homopolymer, zeigt nach der Kristallisation aus der Schmelze einen trimodalen Schmelzpeak. Der Peak bei der höchsten Temperatur ist jedoch nur sehr gering ausgeprägt bzw. hat nur eine sehr geringe Fläche. Die Blends von diesem PVDF Homopolymer zeigen sowohl trimodale aber auch bimodale Schmelzpeaks. Die Blockcopolymere dieses PVDF Homopolymers zeigen hingegen trimodale, bimodale oder monomodale Schmelzpeaks. Bei den Blockcopolymeren und Blends nehmen die Peakflächen der Schmelzpeaks mit steigendem Anteil an PMMA ab, dieses ist auf die geringere Kristallinität der PVDF/PMMA Blockcopolymere und Blends zurückzuführen. Bei den Blockcopolymeren in Abbildung 20 reduzieren sich die beiden kleineren Schmelzpeaks so stark, dass diese ab einem gewissen Anteil an PMMA nicht mehr detektiert werden können. Bei den untersuchten PVDF/PMMA Blends in Abbildung 19 ist der Schmelzpeak bei der höchsten Temperatur besonders gering ausgeprägt und kann daher teilweise kaum vom Untergrund unterschieden werden, so kann der Schmelzpeak bei der höchsten Temperatur nicht immer detektiert werden.

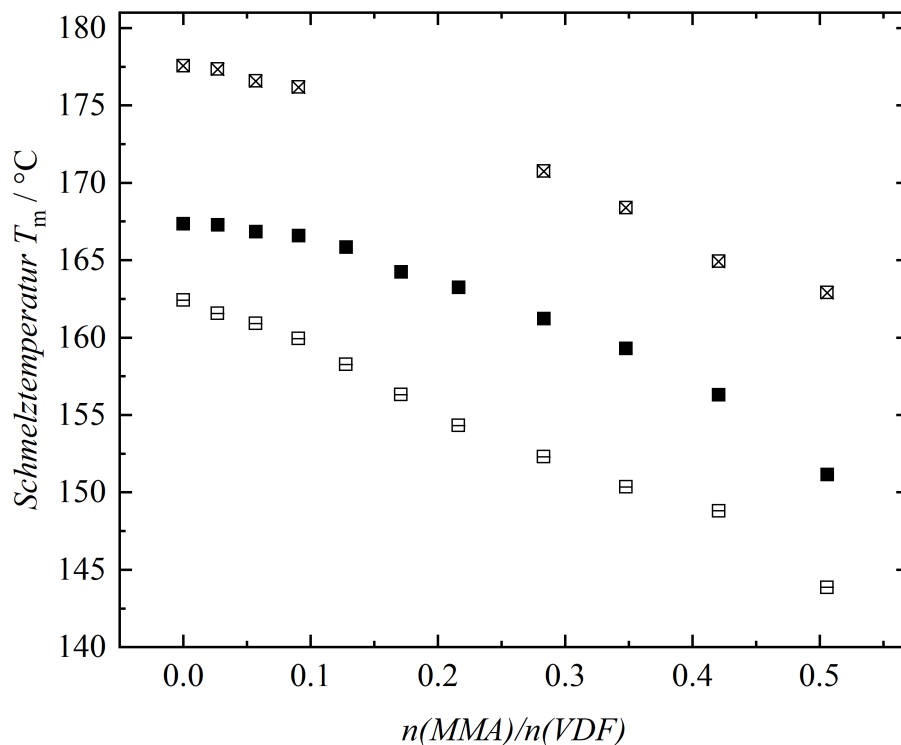


Abbildung 19: Schmelztemperaturen der multimodalen Schmelzpeaks (lokale Peakmaxima einer Probe jeweils übereinander) verschiedener PVDF/PMMA Blends in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis $n(MMA)/n(VDF)$

In Abbildung 19 und Abbildung 20 zeigt sich, dass die Schmelztemperatur mit der Menge an PMMA für die PVDF/PMMA Blockcopolymere und Blends abnimmt. Bei Copolymeren und bei Blends aus verträglichen Komponenten wird häufig eine Schmelzpunktverschiebung gegenüber den Einzelbestandteilen beobachtet [144].

Die Reduktion der Schmelztemperatur mit $n(MMA)/n(VDF)$ kann auf zwei verschiedene Arten in Analogie zu Gregorio et al. [59] erklärt werden. Zum einen, dass PMMA das PVDF beim Kristallisieren stört und somit nur kleinere und weniger perfekte Kristallite gebildet werden, welche bei niedrigeren Temperaturen schmelzen.

Zum anderen kann auch das PMMA als „gutes Lösemittel“ [59] für das PVDF agieren, dadurch würde sich die freie Energie des Systems reduzieren. Durch die reduzierte freie Energie des Systems würde sich auch die Schmelztemperatur eines unendlich dicken 100 % kristallinen PVDF Kristallits (auch Gleichgewichtstemperatur genannt, $T_{m,100\%}$) und somit auch die Schmelztemperatur der hier untersuchten Proben reduzieren.

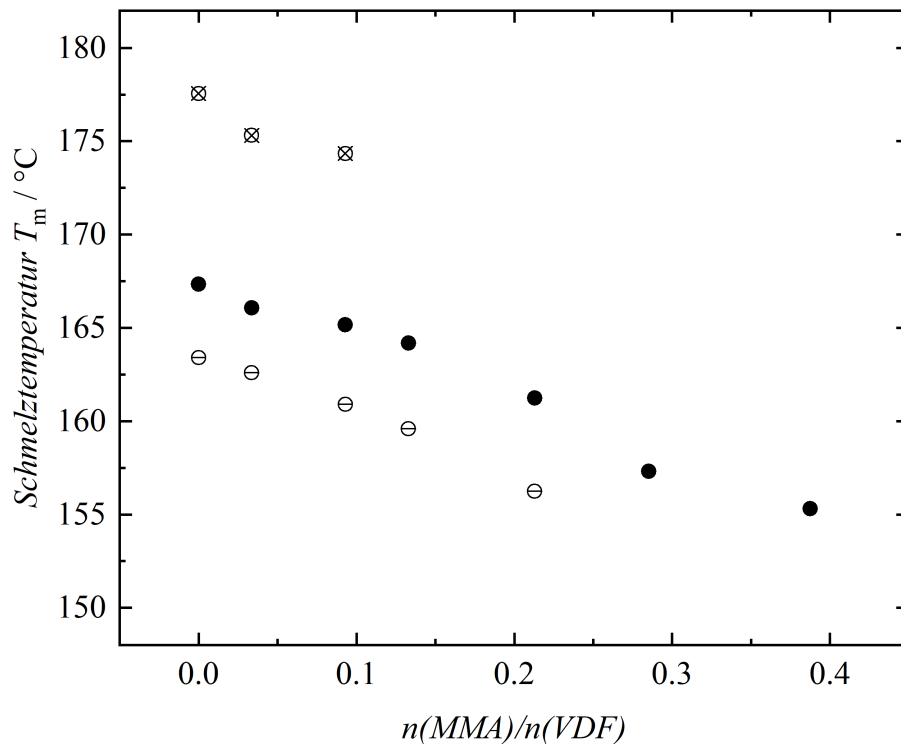


Abbildung 20: Schmelztemperaturen der multimodalen Schmelzpeaks (lokale Peakmaxima einer Probe jeweils übereinander) verschiedener PVDF/PMMA Blockcopolymere

In Abbildung 21 sind jeweils der am stärksten ausgeprägte Schmelzpeak der PVDF/PMMA Blockcopolymere und der Blends in einem Diagramm in Abhängigkeit von $n(MMA)/n(VDF)$ aufgetragen. Es zeigt sich, dass für die PVDF/PMMA Blockcopolymere geringfügig niedrigere Schmelztemperaturen erreicht werden. Dieses kann auf die Bildung kleinerer Lamellen bei der Kristallisation der Blockcopolymere aus der Schmelze oder auf die bessere Verträglichkeit und daher auch eine bessere Mischbarkeit der Blockcopolymere mit sich selbst im Vergleich zu den PVDF/PMMA Blends zurückgeführt werden.

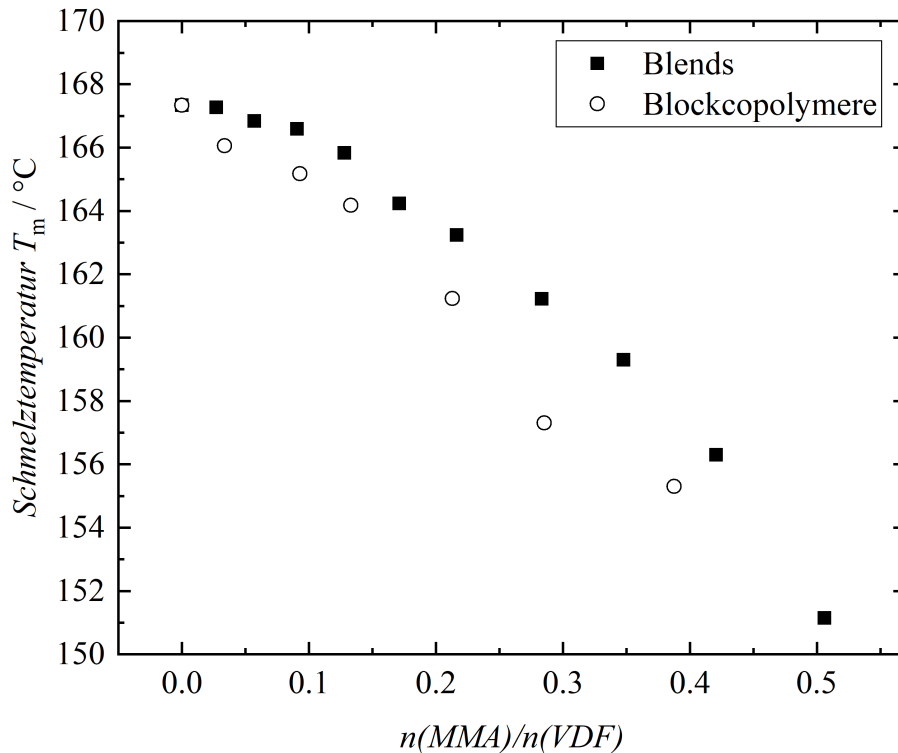


Abbildung 21: Vergleich der Schmelztemperaturen des größten Peaks von verschiedenen PVDF/PMMA Blockcopolymeren und ihren Blends in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis $n(MMA)/n(VDF)$

PVDF/PS Blends und ihre Blockcopolymere

Im Vergleich zu PVDF und PMMA sind PVDF und PS ein inkompatibles System mit repulsiven Wechselwirkungen, dieses wird auch am positiven Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter von $X_{PVDF/PS} = 0.021$ deutlich [145]. Hingegen zeichnet ein kompatibles Polymer System mit attraktiven Wechselwirkungen ein negativer Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter aus, wie er bei PVDF und PMMA beobachtet wird. Für PVDF und PMMA finden sich für den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter $X_{PVDF/PMMA}$ Werte von -0.7 bis -0.01 [55, 120, 146]. Daher ist es interessant beide Systeme auf Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu untersuchen.

Nach der Kristallisation aus der Schmelze wird bei dem System PVDF/PS nur ein monomodaler Schmelzpeak für Blockcopolymere gefunden, dieses ist exemplarisch in Abbildung 22 d gezeigt. Im Vergleich dazu zeigt das PVDF Homopolymer, welches zur Synthese als Makroinitiator eingesetzt wurde einen trimodalen Schmelzpeak (a). Auch zeigt das in

Abbildung 22 zeigte PVDF/PS Blend einen trimodalen Schmelzpeak (b). Es werden jedoch auch bimodale Schmelzpeaks bei den PVDF/PS Blends beobachtet (c).

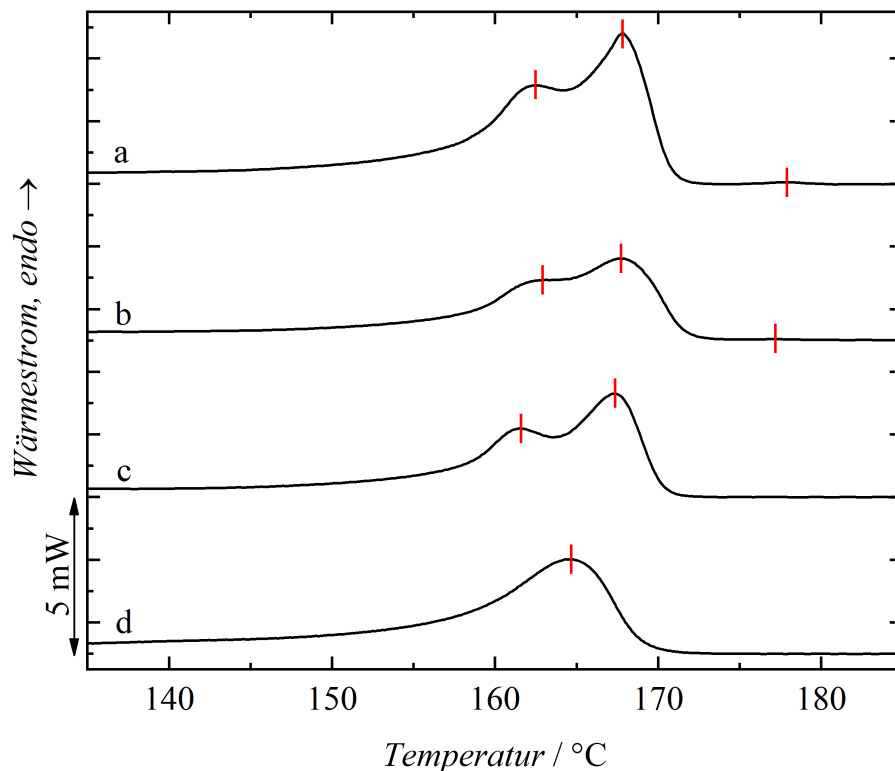


Abbildung 22: Übersicht der multimodalen Schmelztemperaturen des PVDF/PS Systems nach der Kristallisation aus der Schmelze; PVDF Homopolymer (a), PVDF/PS Blend mit $n(S)/n(VDF)$ von 0.33 (b), 0.14 (c) und PVDF/PS mit $n(S)/n(VDF)$ Blockcopolymer von 0.40

In Abbildung 23 wird deutlich, dass das inkompatible PVDF/PS Blendsystem multimodale Schmelztemperaturen aufweist, welche quasi konstant und unabhängig von $n(S)/n(VDF)$ sind. Für die PVDF/PS Blends finden sich trimodale und bimodale Schmelztemperaturen. Analog zu den PVDF/PMMA Blockcopolymeren und Blends kann der kleinste Schmelzpeak bei der höchsten Temperatur nicht immer detektiert werden insbesondere, wenn die Kristallinität mit steigendem PS Anteil abnimmt. Die konstant hohen Schmelztemperaturen über den gesamten untersuchten Bereich des molaren Verhältnisses kann zum einen dadurch erklärt werden, dass das PS das PVDF beim Kristallisieren nicht oder nur geringfügig stört und somit weiterhin im Vergleich zum Homopolymer ähnlich dicke Lamellen bilden kann. Zum anderen kann die Schmelztemperaturkonstanz dadurch erklärt werden, dass PS und PVDF bereits so unverträglich sind, dass sich die freie Energie des Systems beim Mischen, im Gegensatz zu dem kompatiblen System PVDF und PMMA, nicht reduziert.

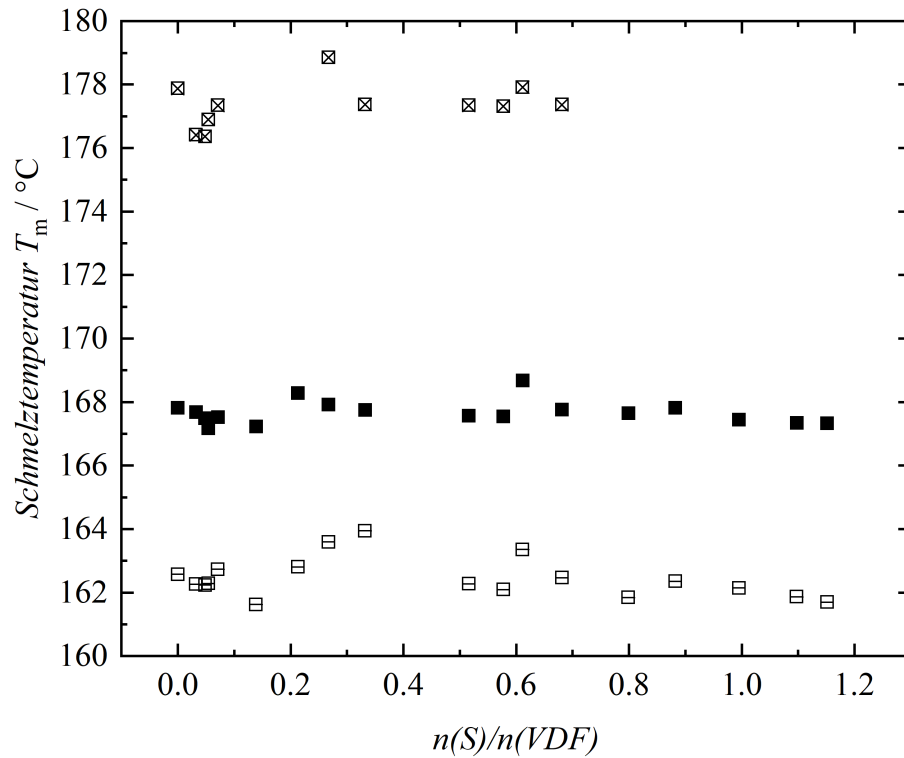


Abbildung 23: Schmelztemperaturen der multimodalen Schmelzpeaks (lokale Peakmaxima einer Probe jeweils übereinander) verschiedener PVDF/PS Blends in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis $n(S)/n(VDF)$

Bei der Untersuchung der Schmelztemperatur der PVDF/PS Blockcopolymeren tritt im Vergleich zu PVDF Homopolymer, den PVDF/PMMA Blockcopolymeren und Blends und den PVDF/PS Blends nur ein monomodaler Schmelzpeak auf (siehe Abbildung 24). Dieses bedeutet, dass bei den PVDF/PS Blockcopolymeren nur eine einheitliche Verteilung der Lamellendicke vorliegt.

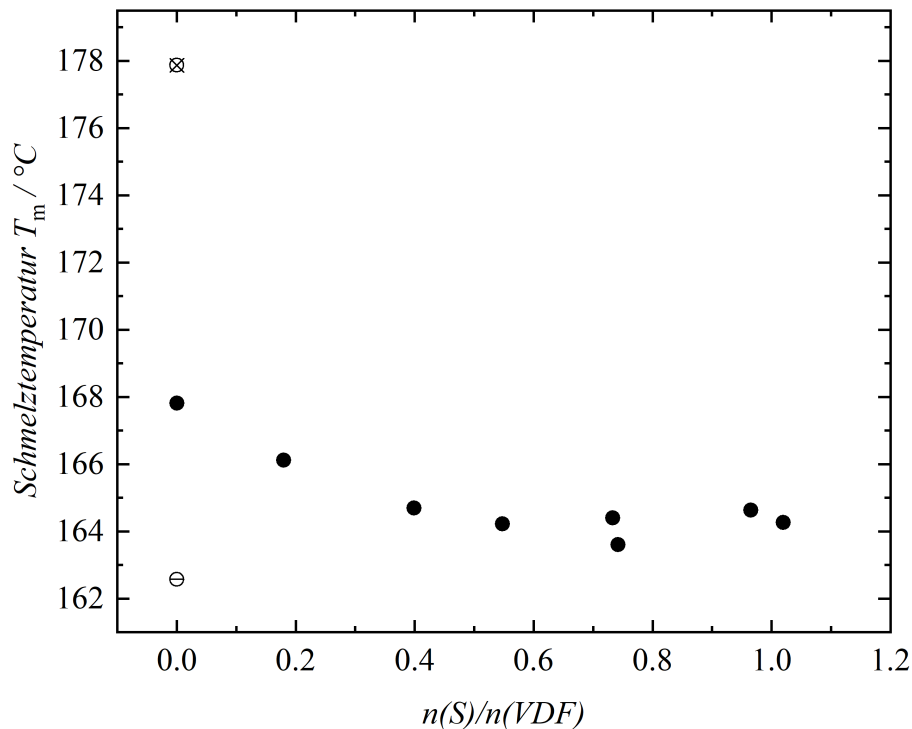


Abbildung 24: Schmelztemperatur des monomodalen Schmelzpeaks verschiedener PVDF/PS Blockcopolymere im Vergleich mit dem PVDF Homopolymer (lokale Peakmaxima einer Probe jeweils übereinander) in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis $n(S)/n(VDF)$

Die Schmelztemperatur der PVDF/PS Blockcopolymere und die Schmelztemperatur des größten Peaks der PVDF/PS Blends sind in Abbildung 25 gegen $n(S)/n(VDF)$ aufgetragen. Es wird deutlich, dass die Schmelztemperatur des inkompatiblen PVDF/PS Blendsystems ungefähr konstant bleibt, während das der PVDF/PS Blockcopolymere mit $n(S)/n(VDF)$ abnimmt. Die Schmelztemperaturkonstanz eines PVDF/PS Blends könnte für die Verarbeitung als Piezoelement von Vorteil sein, falls höhere Schmelztemperaturen des PVDFs erwünscht sind.

Während die Schmelztemperatur des inkompatiblen PVDF/PS Blendsystems ungefähr konstant bleibt, wird für Copolymere und bei kompatiblen Blends, wie PVDF/PMMA in Abbildung 21, häufig eine Verschiebung der Schmelztemperatur gegenüber den Einzelbestandteilen beobachtet [144].

Zum einen kann dieses damit erklärt werden, dass die Blockcopolymere für sich selbst als „gutes Lösemittel“ agieren, was die freie Energie des Systems reduziert und somit auch die Schmelztemperatur verringert. Diese Erklärung trifft auch für kompatible Blendsysteme, mit

ihrer guten Mischbarkeit untereinander, zu. Im Vergleich dazu reduziert sich die freie Energie der unverträglichen PVDF/PS Blends nicht und somit bleibt die Schmelztemperatur konstant.

Zum anderen könnte die Reduktion der Schmelztemperatur der PVDF/PS Blockcopolymere zusätzlich mit steigendem Anteil an PS möglicherweise mit der auftretenden Mikrophasenseparation erklärt werden. Bei auftretender Mikrophasenseparation in der Schmelze ist die Beweglichkeit des PVDF Blocks durch die Fixierung der PS Blöcke in den PS Domänen eingeschränkt, was zu dünneren kristallinen Lamellen und somit zu einem niedrigeren Schmelzpunkt führen kann. Bei den makrophasenseparierten Blends hingegen können PVDF und PS unabhängig voneinander diffundieren und das PVDF somit in dickeren Lamellen kristallisieren. Diese Idee findet auch in Abschnitt 5.2.2.2 zur Analyse der Mikrophasenseparation mittels SSA Anwendung.

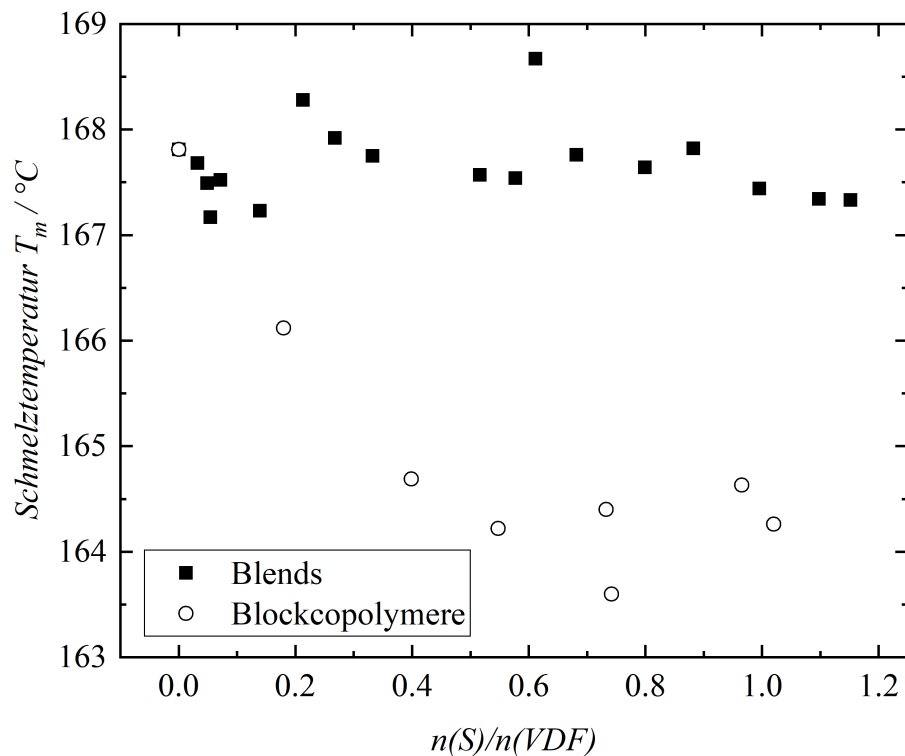


Abbildung 25: Vergleich der Schmelztemperatur der PVDF/PS Blockcopolymere mit der Schmelztemperatur des größten Peaks der PVDF/PS Blends in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis $n(S)/n(VDF)$

5.1.1.4 Unterkühlung (ΔT_U) – Tendenz der Keimbildungsgeschwindigkeit

Beim Abkühlen einer Polymerschmelze unter die Schmelztemperatur wird oft der Effekt der Unterkühlung beobachtet. Unterkühlung bedeutet, dass die Kristallisation erst bei niedrigeren

Temperaturen als bei der Schmelztemperatur beginnt [104]. Unterkühlung konnte für alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Polymere beobachtet werden. Die Unterkühlung ΔT_U ist in dieser Arbeit definiert als die Differenz der Schmelztemperatur T_m der zweiten AHK und der Kristallisationstemperatur T_C . Die Unterkühlung kann nach Gleichung 12 bestimmt werden.

$$\Delta T_U = T_m - T_C \quad \text{Gleichung 12}$$

ΔT_U : Unterkühlung in °C

T_m : Schmelztemperatur in °C

T_C : Kristallisationstemperatur in °C

In der Literatur findet sich auch eine andere Art der Definition der Unterkühlung als Differenz der Schmelztemperatur eines 100 % kristallinen Polymers $T_{m,100\%}$ (auch Gleichgewichtsschmelztemperatur genannt) und der Kristallisationstemperatur. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, da sich die Schmelztemperaturen von Copolymeren und kompatiblen Blends durch die Reduktion der freien Energie im Vergleich zum PVDF Homopolymer verringern (s. Abbildung 21 und Abbildung 25), so sollte sich auch $T_{m,100\%}$ für diese Systeme reduzieren und sich auch je nach Zusammensetzung des Copolymers oder des kompatiblen Blends verändern.

Die Definition der Unterkühlung in Gleichung 12 ermöglicht den Vergleich verschiedener Proben mit unterschiedlichen $T_{m,100\%}$, vorausgesetzt es wird mit der gleichen Kühlgeschwindigkeit gearbeitet. Bei einer großen Differenz der Schmelztemperatur und der Kristallisationstemperatur, also einer großen Unterkühlung, dauert es länger, bis die Polymerprobe kristallisiert, daher kann von einer niedrigeren Keimbildungsgeschwindigkeit ausgegangen werden. Die Keimbildungsgeschwindigkeit beschreibt, wie viele Keime pro Volumen- und Zeiteinheit in einer Probe gebildet werden. Die Keimbildungsgeschwindigkeit steht also in Zusammenhang mit der Unterkühlung, so dass mit sinkender Keimbildungsgeschwindigkeit die gemessene Unterkühlung ansteigt.

In Abbildung 26 zeigt sich, dass je größer der MMA Anteil in dem PVDF/PMMA Blockcopolymeren und Blends ist, desto größer ist die gemessene Unterkühlung und desto geringer ist die Keimbildungsgeschwindigkeit. Bei der Bestimmung der Unterkühlung werden für die PVDF/PMMA Blockcopolymere und Blends ähnliche Ergebnisse erhalten. Da nur das PVDF in der Lage ist zu kristallisieren, zeigt sich hier quasi eine Verdünnung der PVDF

Kristallisationskeime durch das amorphe PMMA. Dieses zeigt auch der ähnliche Kurvenverlauf für Blockcopolymere und Blends.

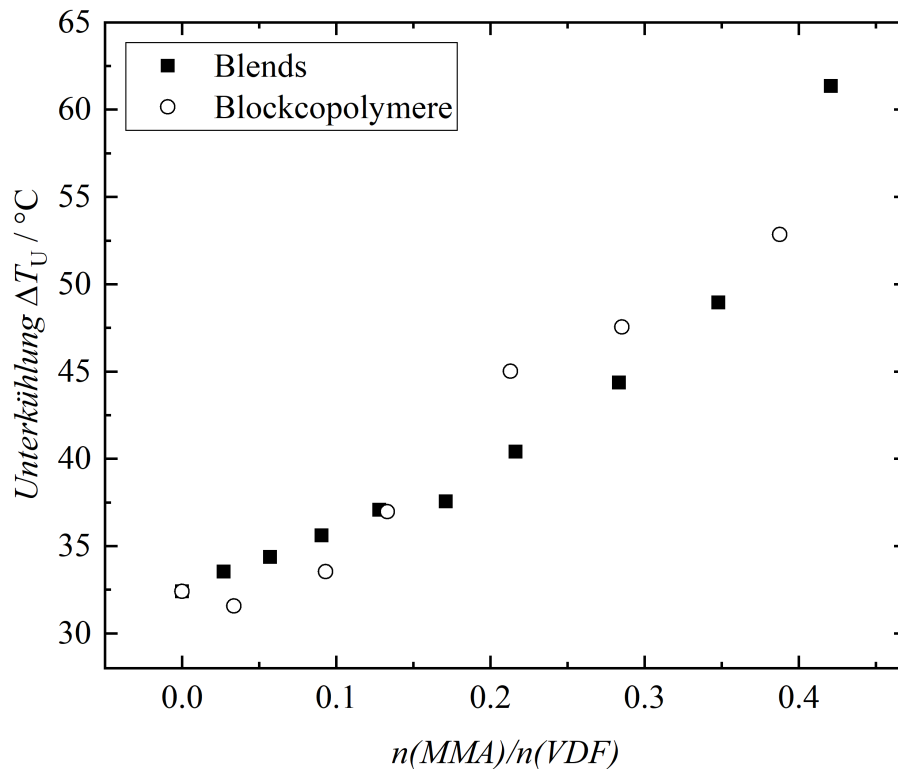


Abbildung 26: Abhängigkeit der Unterkühlung ΔT_U der PVDF/PMMA Blockcopolymere und ihrer Blends von ihrem molaren Verhältnis $n(MMA)/n(VDF)$.

Zusammenfassend zeigt sich, dass die Unterkühlung und somit die Keimbildungsgeschwindigkeit für die PVDF/PMMA Blockcopolymere und Blends sehr ähnlich sind. Das heißt, dass PVDF/PMMA Blockcopolymere und Blends gleichermaßen in der Lage sind, Kristallisationskeime auszubilden. Es wird daher vermutet, dass die Kristallisationskeime nur auf das PVDF zurückzuführen sind und die PVDF/PMMA Blends und Blockcopolymere gleichermaßen vom PMMA verdünnt werden.

In Abbildung 27 ist die Unterkühlung von verschiedenen PVDF/PS Blockcopolymeren und Blends gezeigt. Bei der Untersuchung der Unterkühlung der PVDF/PS Blockcopolymere und Blends zeigte sich, dass die gemessene Unterkühlung (31.1 bis 36.6 °C) im Vergleich zu den untersuchten PVDF/PMMA Blockcopolymeren und Blends (31.6 bis 61.4 °C) in Abbildung 26 sehr niedrig und quasi unabhängig vom PS Anteil ist. Da die Keimbildungsgeschwindigkeit in Zusammenhang mit der Unterkühlung steht, scheint PS ebenfalls zur Bildung von Keimen in den PVDF/PS Blockcopolymeren und Blends beizutragen. Es ist möglich, dass PVDF und PS

bereits so inkompatibel sind, dass PVDF auf den Fremdoberflächen des PS kristallisiert. So wirkt PS quasi wie zusätzliche heterogene Keime in der Probe.

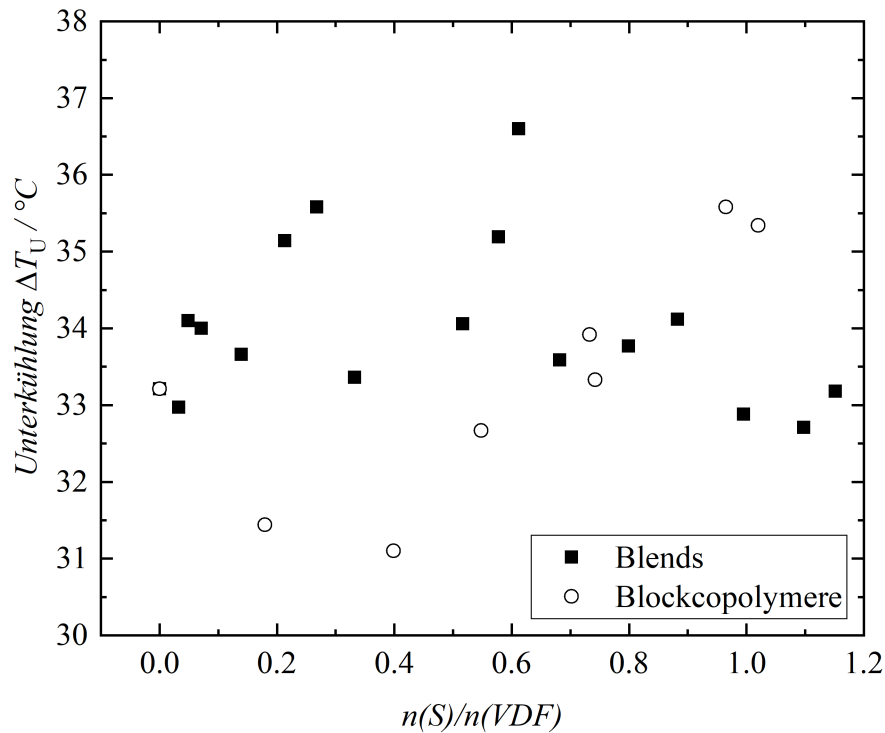


Abbildung 27: Abhängigkeit der Unterkühlung ΔT_U der PVDF/PS Blockcopolymere und ihrer Blends von ihrem molaren Verhältnis $n(S)/n(VDF)$.

5.1.1.5 Breite des Kristallisationspeaks (ΔT_C) – Tendenz der Gesamtkristallisationsgeschwindigkeit

Mit der DSC kann die Gesamtkristallisationsgeschwindigkeit der Polymerproben relativ zueinander erfasst werden, hierfür wird die Breite des Kristallisationspeaks ΔT_C herangezogen [92, 147–149].

$$\Delta T_C = T_{C, \text{onset}} - T_C \quad \text{Gleichung 13}$$

ΔT_C : Breite des Kristallisationspeaks

$T_{C, \text{onset}}$: Anfangstemperatur des Kristallisationspeaks

T_C : Peakmaximum des Kristallisationspeaks

Die Anfangstemperatur des Kristallisationspeaks $T_{C, \text{onset}}$ wird von der STARE Software der DSC standardmäßig ermittelt. In Abbildung 28 ist die Bestimmung von ΔT_C schematisch

dargestellt. Die Gesamtkristallisationsgeschwindigkeit wird durch die Keimbildungsgeschwindigkeit und die Kristallwachstumsgeschwindigkeit bestimmt. Bei $T_{C,onset}$ beginnt die Kristallisation, während beim Maximum des Kristallisationspeaks T_C die Kristallisationsgeschwindigkeit maximal ist [104]. Auch das sphärolithische Wachstum geschieht zwischen diesen beiden Temperaturen [150]. Je geringer ΔT_C desto schneller ist die Kristallisationsgeschwindigkeit [92, 147, 148].

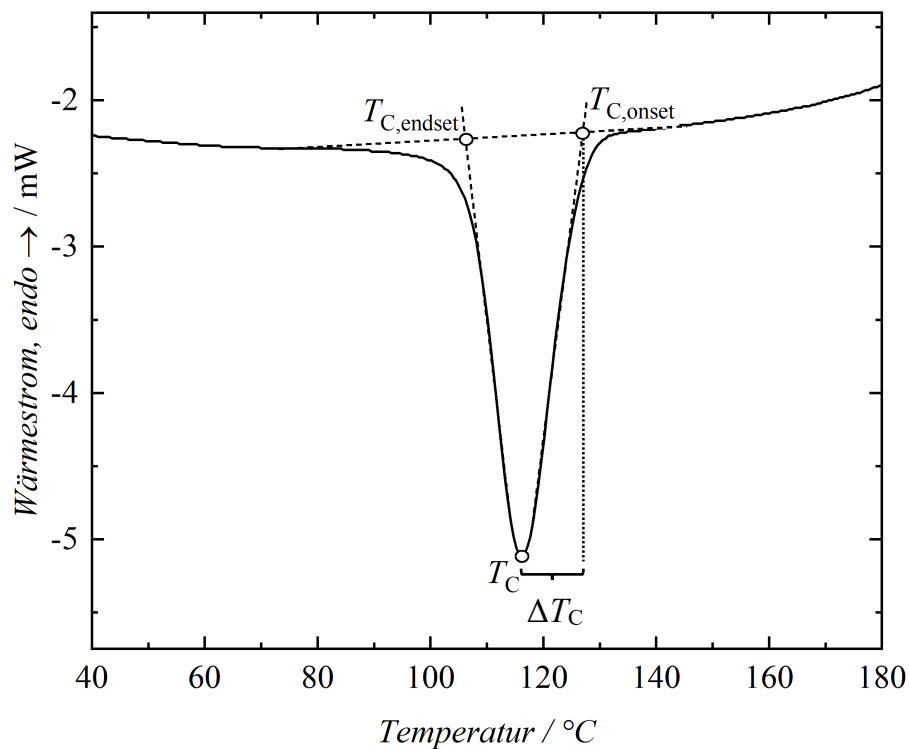


Abbildung 28: Schematische Darstellung der Bestimmung der Breite des Kristallisationspeaks ΔT_C

In Abbildung 29 ist ΔT_C gegen $n(MMA)/n(VDF)$ aufgetragen. ΔT_C nimmt dabei mit steigendem $n(MMA)/n(VDF)$ zu, was bedeutet, dass sich die Kristallisationsgeschwindigkeit mit steigendem $n(MMA)/n(VDF)$ sowohl für die untersuchten Blends als auch für die Blockcopolymerie verringert. Die Verringerung der Kristallisationsgeschwindigkeit für die untersuchten PVDF/PMMA Blockcopolymerie und Blends lässt sich dadurch erklären, dass eine Störung des Kristallisationsprozesses von PVDF durch PMMA vorliegt.

Damit sich mehrere PVDF Ketten zur Kristallisation neben einander anordnen können, müssen PMMA Ketten verdrängt werden, dieses geschieht durch Diffusion. Bei geringen Mengen an MMA in den Blockcopolymeren und Blends werden ähnliche Breiten der Kristallisationspeaks erhalten, dieses geht mit ähnlichen Kristallisationsgeschwindigkeiten einher. Ab einem molaren Verhältnis von $n(MMA)/n(VDF) = 0.14$ zeigen die Blockcopolymerie jedoch im Vergleich zu

den Blends eine deutlich reduzierte Kristallisationsgeschwindigkeit. Der große Unterschied in der Kristallisationsgeschwindigkeit der untersuchten PVDF/PMMA Blends und Blockcopolymeren lässt sich dadurch erklären, dass die Kettenlänge der untersuchten Blockcopolymeren (~959 VDF Einheiten plus 29 bis 537 MMA Einheiten pro Kette je nach Blockcopolymer) im Vergleich zu den Blends (~150 MMA Einheiten pro PMMA Kette und ~959 VDF Einheiten pro PVDF Kette) mit $n(MMA)/n(VDF)$ zunimmt. Bei den PVDF/PMMA Blends nimmt im Vergleich nur die Anzahl der Polymerketten nicht deren Länge zu. Durch die steigende Kettenlänge der Blockcopolymeren verringert sich auch die Diffusionsgeschwindigkeit, was wiederum die Kristallwachstumsgeschwindigkeit reduziert. Die Kristallisationsgeschwindigkeit nimmt allgemein mit steigender Kettenlänge ab, da auch die Diffusionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Molekulargewicht stark abnimmt.

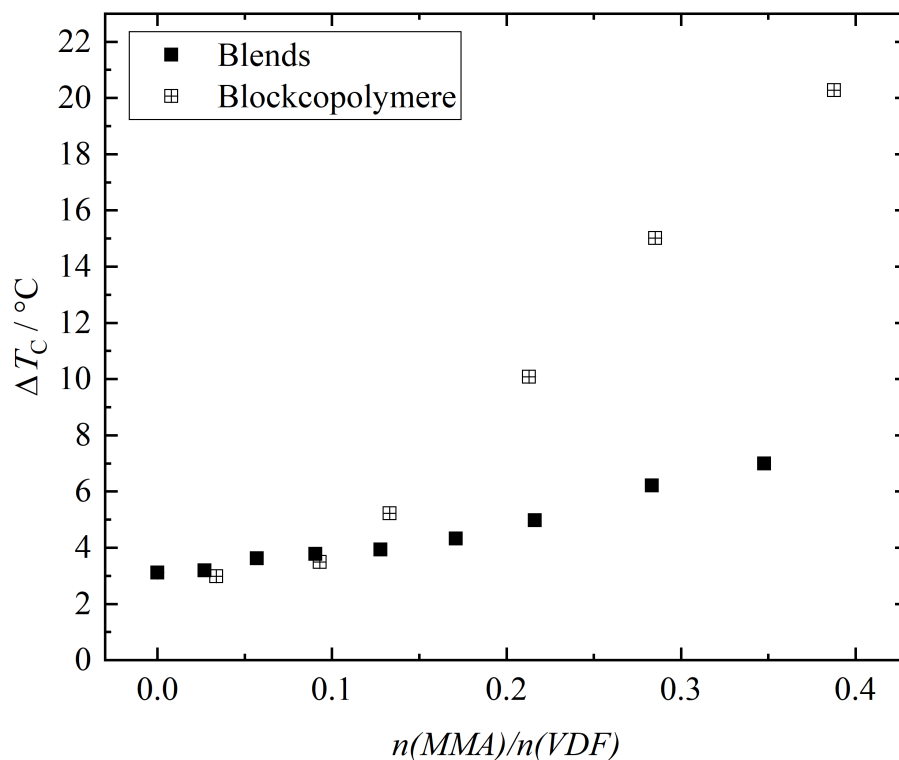


Abbildung 29: Auftragung der Breite des Kristallisationspeaks ΔT_c von PVDF/PMMA Blockcopolymeren und Blends gegen das molare Verhältnis $n(MMA)/n(VDF)$. Ein schmaler Kristallisationspeak zeigt eine schnelle Gesamtkristallisationsgeschwindigkeit.

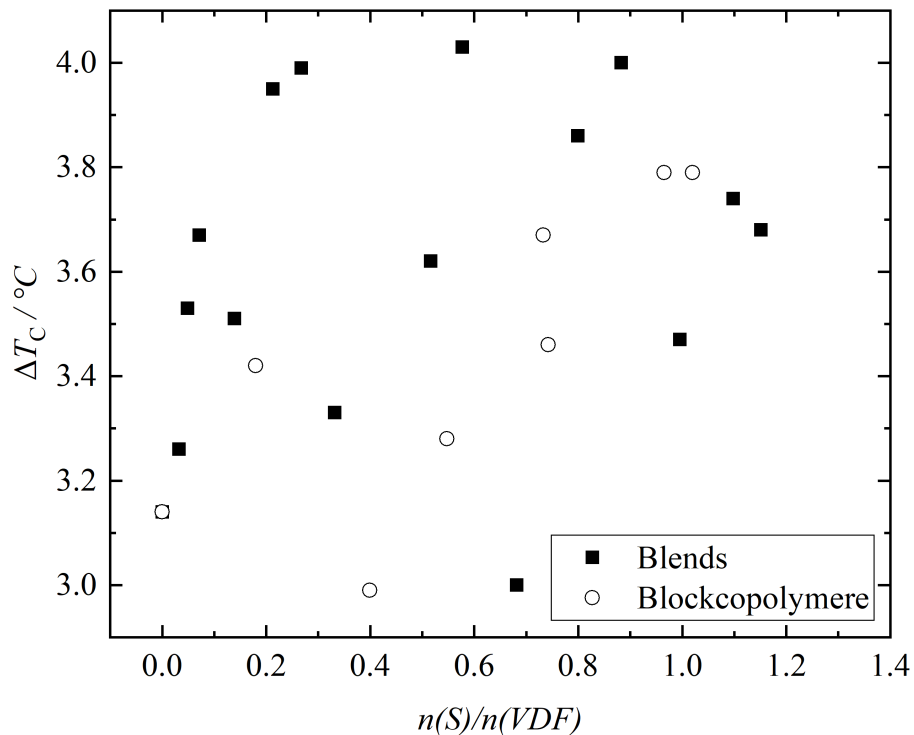


Abbildung 30: Auftragung der Breite des Kristallisationspeaks ΔT_c gegen das molare Verhältnis $n(S)/n(VDF)$.

Analog zu Abbildung 29 wird in Abbildung 30 ΔT_c der untersuchten PVDF/PS Blockcopolymere und Blends gegen $n(S)/n(VDF)$ aufgetragen. In Abbildung 30 zeigen sich von $n(S)/n(VDF)$ unabhängige geringe ΔT_c , dieses lässt auf eine sehr schnelle Gesamtkristallisationsgeschwindigkeit bei allen hier untersuchten PVDF/PS Blockcopolymeren und Blends schließen. Hierfür finden sich zwei verschiedene Erklärungen.

Zum einen ist es möglich, dass die im Vergleich zum PVDF/PMMA System gemessenen sehr geringen Unterkühlungen (Abbildung 27 in Abschnitt 5.1.1.4), welche eine schnelle Keimbildungsgeschwindigkeit anzeigen, bereits so schnell sind, dass die Keimbildungsgeschwindigkeit den Kristallisationsprozess dominiert und die Kristallwachstumsgeschwindigkeit beim PVDF/PS System eine eher untergeordnete Rolle spielt.

Ebenfalls könnten die im Vergleich zu den PVDF/PMMA Blends sehr schmalen Breiten des Kristallisationspeaks durch Mikrophasenseparation der PVDF/PS Blockcopolymere und Makrophasenseparation der PVDF/PS Blends erklärt werden. PVDF und PS sind ein unverträgliches Polymersystem, dieses sieht man auch an dem positiven Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter [145]. Unverträgliche Polymersysteme neigen zur Phasenseparation in der Schmelze. Bei der Kristallisation von teilkristallinen Polymeren, wie

PVDF ordnen sich mehrere Polymerketten zu kristallinen Bereichen. Die Diffusion der Polymerketten ist dabei ein entscheidender Schritt. Durch die Phasenseparation in der Schmelze müssen die PVDF Ketten zum Kristallisieren weniger weit zueinander diffundieren, dadurch könnten die schmalen Breiten des Kristallisationspeaks erklärt werden.

5.1.1.6 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden PVDF/PMMA und PVDF/PS Blockcopolymere und ihre Blends nach der Kristallisation aus der Schmelze auf ihre Kristallinität, die kristalline Phase des PVDFs, die Schmelztemperaturen und ihre Modalität, die Unterkühlung und die Breite des Kristallisationspeaks untersucht. Im Folgenden werden die Ergebnisse zusammengefasst.

Mit steigendem Anteil des amorphen Polymers hier PMMA oder PS nimmt die Kristallinität der Proben ab, dieses kann auf eine „Verdünnung“ der kristallinen Lamellen des PVDFs durch das amorphe Polymer zurückgeführt werden. Es wurden keine ausgeprägten Unterschiede in den Kristallinitäten für die Blends und ihre Blockcopolymere gefunden. Jedoch sind die PVDF/PS Blends und ihre Blockcopolymere kristalliner als die untersuchten PVDF/PMMA Blends und ihre Blockcopolymere.

Bei der Untersuchung der kristallinen Phasen des PVDFs nach der Kristallisation aus der Schmelze mittels FTIR-PAS findet sich eine Mischung aus α - und β -Phase mit dominierender α -Phase für PVDF Homopolymer und PVDF/PS Blockcopolymere und Blends. Für PVDF/PMMA Blockcopolymere und Blends wurde hingegen β -Phase als dominierende Phase gefunden, dieses lässt sich auf starke intermolekulare Wechselwirkung des PMMAs mit dem PVDF zurückführen.

Es wurden multimodale Schmelzpeaks für PVDF/PMMA Blends, PVDF/PMMA Blockcopolymere und PVDF/PS Blends gefunden, während für PVDF/PS Blockcopolymere ein monomodaler Schmelzpeak beobachtet werden konnte. Im Rahmen dieser Arbeit wird vermutet, dass die teilweise beobachteten multimodalen Schmelzpeaks der Schmelztemperatur auf unterschiedlich dicke kristalline Lamellen des PVDFs und auf Schmelz- und Rekristallisationsprozesse während des Aufheizens zurückzuführen ist und nicht durch verschiedene kristalline Phasen des PVDFs verursacht wird.

Die Schmelztemperatur der PVDF/PMMA Blockcopolymere, PVDF/PMMA Blends und PVDF/PS Blockcopolymere nimmt mit der Menge an amorphem Polymer ab, während die Schmelztemperatur der PVDF/PS Blends ungefähr konstant bleibt. Die Kompatibilität der

Blockcopolymeren und des PVDF/PMMA Blendsystems führt beim Mischen zu einer Verringerung der freien Energie, was zu einer Reduktion der Schmelztemperatur führt.

Die gemessene Unterkühlung steigt mit der Menge an PMMA für die untersuchten PVDF/PMMA Blockcopolymeren und Blends an, d. h., dass PVDF/PMMA Blockcopolymeren und Blends mit einem höheren Anteil an PMMA eine geringere Keimbildungsgeschwindigkeit aufweisen. Dieses lässt sich wiederum durch die Verdünnung der PVDF Kristallisationskeime durch das amorphe PMMA erklären, da es sich bei der Keimbildungsgeschwindigkeit um eine Größe pro Volumen- und Zeiteinheit handelt. Bei dem unverträglichen PVDF/PS System werden hingegen sowohl für die Blockcopolymeren als auch für die Blends im Vergleich zum kompatiblen PVDF/PMMA System sehr geringe Unterkühlungen gemessen, welche unabhängig von der PS Menge im System sind. Diese sehr schnellen Keimbildungsgeschwindigkeiten können dadurch erklärt werden, dass die PVDF Ketten nicht nur mit sich selbst homogene Kristallisationskeime bilden, sondern auch noch zusätzlich durch den Fremdstoff PS heterogen kristallisieren kann.

Die Gesamtkristallisationsgeschwindigkeit der Polymerprobe kann relativ zueinander erfasst werden, hierfür wird die Breite des Kristallisationspeaks herangezogen. Die Breite des Kristallisationspeaks steigt mit der Menge an PMMA für die PVDF/PMMA Blockcopolymeren und ihre Blends an, d. h. die Gesamtkristallisationsgeschwindigkeit reduziert sich mit der PMMA Menge. Die PVDF/PMMA Blockcopolymeren zeigen im Vergleich zu den Blends reduzierte Gesamtkristallisationsgeschwindigkeiten. Bei der Untersuchung der Unterkühlung wurden jedoch ähnliche Keimbildungsgeschwindigkeiten für die Blends und Blockcopolymeren gefunden, daher muss der Unterschied der PVDF/PMMA Blockcopolymeren und Blends auf Unterschiede der Kristallwachstumsgeschwindigkeit zurückzuführen sein. Beim Wachstum der kristallinen Lamellen des PVDF müssen die Polymerketten zu den Kristallisationskeimen oder den bereits wachsenden Lamellen diffundieren. Die Diffusionsgeschwindigkeit einer Polymerkette reduziert sich jedoch mit der Kettenlänge. Da die Blockcopolymeren eine höhere molare Masse haben, diffundieren diese langsamer als die Homopolymere in den Blends. Die Breite des Kristallisationspeaks ist für die PVDF/PS Blockcopolymeren und Blends im Vergleich zu dem PVDF/PMMA System sehr gering, d. h., dass das PVDF/PS System eine höhere Gesamtkristallisationsgeschwindigkeit zeigt. Es zeigten sich keine Unterschiede bei der Untersuchung der Breite des Kristallisationspeaks der PVDF/PS Blends und Blockcopolymeren. Dieses kann zum einen durch die bereits sehr hohe Keimbildungsgeschwindigkeit erklärt

werden oder zum anderen durch einen kürzeren Diffusionsweg der Polymerketten, welcher durch Phasenseparation in der Schmelze bereits in PVDF und PS Bereiche unterteilt ist.

5.1.2 Blends von PVDF Homopolymer und PVDF/PMMA Blockcopolymer

Die Eigenschaften von Polymerblendsystemen können auf verschiedene Arten von der Blendzusammensetzung beeinflusst werden. Es kann z. B. zu einer konzentrationsabhängigen Überlagerung, welche der linearen Mischungsregel folgt, kommen, dieses zeigt sich in einem linearen Zusammenhang von Zusammensetzung des Blends und der Eigenschaft. Auch kann es zu positiven oder negativen Abweichungen von der Mischungsregel kommen.

Da die β -Phase eine kristalline Phase ist, ist es sinnvoll im Hinblick auf Anwendungen, eine möglichst hohe Kristallinität zu erhalten. Durch die Synthese von Blockcopolymeren von PVDF mit amorphen Polymeren reduziert sich die Kristallinität der Probe, siehe Abschnitt 5.1.1.1 Durch Zublenden von PVDF Homopolymer sollte sich die Kristallinität der Probe wieder erhöhen. Auch die Schmelztemperatur spielt beim Verarbeiten eine wichtige Rolle. Daher soll in diesem Abschnitt untersucht werden, wie sich die Schmelztemperatur und die Kristallinität eines Blockcopolymers verändert, wenn verschiedene PVDF Homopolymere zugeblendet werden.

Das in dieser Arbeit verwendete PVDF/PMMA Blockcopolymer wurde von F. Lederle hergestellt und weist ein molares Verhältnis von $n(MMA)/n(VDF) = 0.944$ auf. Zur Synthese wurde der I-PVDF-I Makroinitiator P128 (M_n : $7364 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) eingesetzt.

5.1.2.1 Schmelztemperatur (T_m)

In Abbildung 31 ist $n(MMA)/n(VDF)$ gegen die Schmelztemperatur nach der Kristallisation aus der Schmelze aufgetragen. Es wurde jeweils das gleiche Blockcopolymer von VDF und MMA mit drei verschiedenen PVDF Homopolymeren mit unterschiedlichen molaren Massen geblendet. Die Schmelztemperatur für alle PVDF Homopolymere ist ebenfalls eingezeichnet. Es zeigt sich, dass die Schmelztemperatur mit dem PVDF Anteil für alle drei untersuchten Systeme linear mit der Menge an zugemischtem PVDF Homopolymer ansteigt.

Auch ein Unterschied zwischen den einzelnen Blendsystemen ist zu erkennen. Je höher die Ausgangsschmelztemperatur des zugeblendeten PVDF Homopolymers, desto höher ist auch die Schmelztemperatur des Blockcopolymer/PVDF Homopolymer Blends. Es wurde also für

den Zusammenhang von $n(MMA)/n(VDF)$ und der Schmelztemperatur nach der Kristallisation aus der Schmelze eine konzentrationsabhängige Überlagerung, welche der linearen Mischungsregel folgt, gefunden.

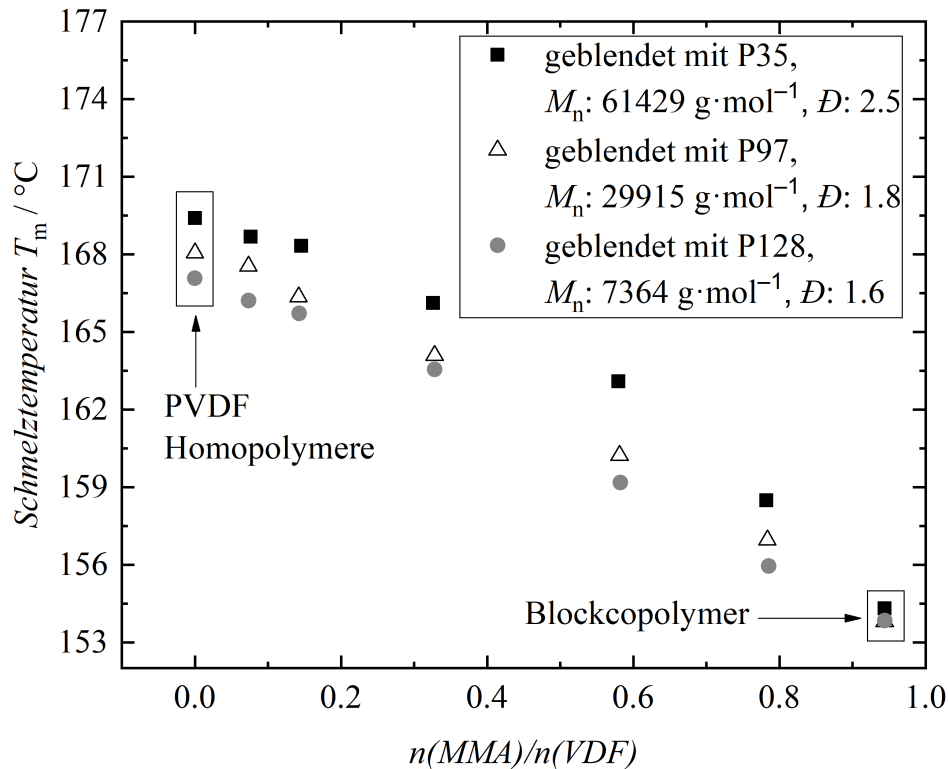


Abbildung 31: Abhängigkeit der Schmelztemperatur nach der Kristallisation aus der Schmelze vom molaren Verhältnis $n(MMA)/n(VDF)$ drei verschiedener Blendsysteme von PVDF Homopolymer und PVDF/PMMA Blockcopolymer. Das Blockcopolymer blieb konstant während es mit drei verschiedenen Homopolymeren geblendet wurde. Mit Informationen zum Zahlenmittel der Molmasse M_n und der Dispersität \bar{D} .

5.1.2.2 Kristallinität (X_c)

In Abbildung 32 ist die Kristallinität gegen $n(MMA)/n(VDF)$ aufgetragen, welche sich bei der Kristallisation aus der Schmelze gebildet hat. Die Kristallinität wurde mit Hilfe der DSC nach Gleichung 10 bestimmt. In Abbildung 32 wird deutlich, dass die Kristallinität des Blockcopolymer/PVDF Blendsystems ebenfalls mit der zugemischten Menge an PVDF Homopolymer ansteigt. Dieses lässt sich dadurch erklären, dass lediglich das PVDF kristallisieren kann. Der PMMA Block im Blockcopolymer kann im Gegensatz zum PVDF

nicht kristallisieren. Wird nun PVDF Homopolymer zum PVDF/PMMA Blockcopolymer hinzugefügt, erhöht sich auch die Kristallinität des Blendsystems von PVDF Homopolymer mit PVDF/PMMA Blockcopolymer.

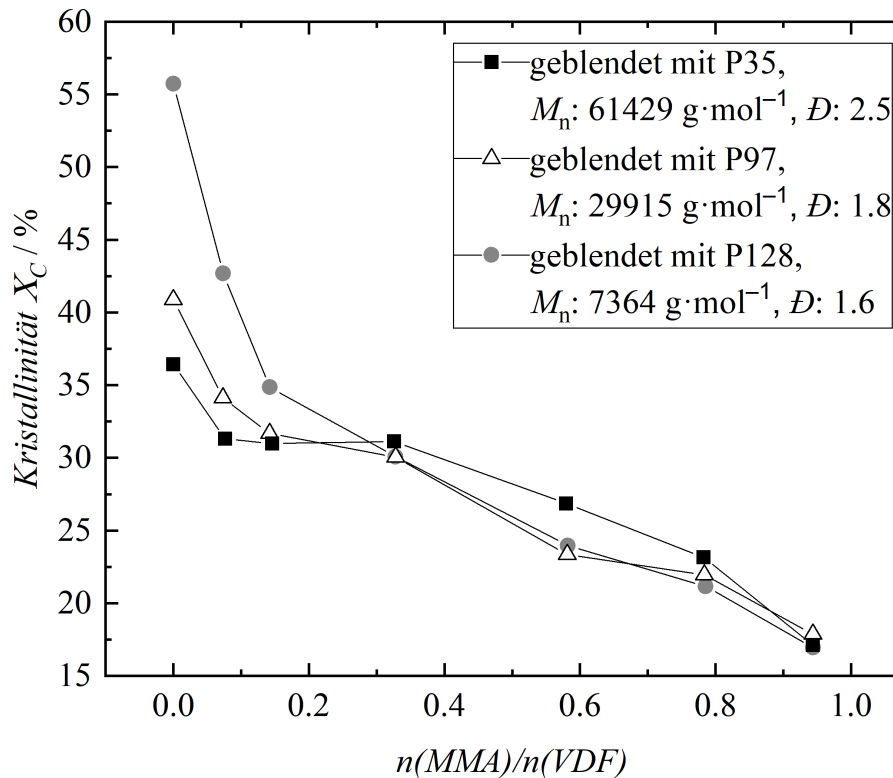


Abbildung 32: Abhängigkeit der Kristallinität nach der Kristallisation aus der Schmelze vom molaren Verhältnis $n(MMA)/n(VDF)$ drei verschiedener Blendsysteme von PVDF Homopolymer und PVDF/PMMA Blockcopolymer. Das Blockcopolymer blieb konstant während es mit drei verschiedenen Homopolymeren geblendet wurde. Mit Informationen zum Zahlenmittel der Molmasse M_n und der Dispersität \bar{D} .

Dieses zeigt sich auch in Abbildung 32 bei den verwendeten PVDF Homopolymeren, welche dem Blockcopolymer zugemischt worden sind. Das PVDF Homopolymer mit der geringsten molaren Masse erreichte die größte Kristallinität, während das PVDF mit der höchsten molaren Masse die niedrigste Kristallinität erreicht. Dieses lässt sich dadurch erklären, dass mit steigender molarer Masse die Verschlaufungen der Polymerketten untereinander in der Schmelze zunehmen und gleichzeitig ist die Beweglichkeit längerer Ketten verringert [86], somit reduziert sich die gemessene Kristallinität der Probe. Durch Tempern, dem Halten der

Polymerprobe kurz unterhalb der Schmelztemperatur, können sich die Verschlaufungen langsam auflösen, somit werden höhere Kristallinitäten erreicht.

Die hier zum Blenden des Blockcopolymers verwendeten PVDF Homopolymere weisen zusätzlich zu den unterschiedlichen M_n auch unterschiedliche Dispersitäten auf. Die Breite einer Molekulargewichtsverteilung lässt sich durch die Dispersität D beschreiben, welche durch M_w/M_n definiert ist. Liegt ein Polymer mit einheitlicher Molmasse vor, sind M_n und M_w der Molmassenverteilung identisch, d.h. die Dispersität nimmt den Wert 1 an. Eine erhöhte Dispersität eines Polymers kann, aber muss nicht zwangsläufig auf mehr Verzweigungen der Polymermoleküle hinweisen. Falls die erhöhte Dispersität von mehr Verzweigungen herrührt, kann die reduzierte Kristallinität auch durch die erhöhte Menge an Verzweigungen erklärt werden, welche den Einbau in die Polymerlamellen erschweren und somit die Kristallinität verringern.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Kristallinität des Blockcopolymer/Homopolymer Blends bei geringen Mengen am PVDF Homopolymer im Blend nicht von der molaren Masse des zugemischten PVDF Homopolymer abhängig ist.

5.1.2.3 Zusammenfassung

Es konnte für das Blenden von PVDF/PMMA Blockcopolymeren mit verschiedenen PVDF Homopolymeren ein linearer Zusammenhang zwischen $n(MMA)/n(VDF)$ und der Schmelztemperatur nach der Kristallisation aus der Schmelze gefunden werden. Die Schmelztemperatur von PVDF/PMMA Blockcopolymeren lässt sich durch das Blenden mit PVDF Homopolymer mit einer hohen molaren Masse deutlich erhöhen. Je mehr PVDF Homopolymer das Blendsystem von PVDF Homopolymer und PVDF/PMMA Blockcopolymer enthält, desto höher ist auch die Schmelztemperatur des Blendsystems.

Die Kristallinität des PVDF/PMMA Blockcopolymers konnte ebenfalls durch das Blenden mit PVDF Homopolymer erhöht werden. Jedoch spielt die molare Masse des verwendeten PVDF Homopolymer nur eine untergeordnete Rolle.

5.2 Fraktionierte Kristallisation aus der Schmelze – Die SSA-Methode

Um im Rahmen dieser Arbeit genauer zu untersuchen, ob die verschiedenen kristallinen Phasen des PVDFs unterschiedliche Schmelztemperaturen [9, 60, 136, 151] haben und welchen Einfluss Mikrophasenseparation auf die Bildung der kristallinen Phasen aus der Schmelze hat, wurde die SSA-Methode verwendet. Zusätzlich wurde die kristalline Lamellendicke des PVDFs mittels SSA untersucht.

Laut Literatur haben die kristallinen Phasen des PVDFs unterschiedliche Schmelztemperaturen. Nach Ma et al. [136] soll die α -Phase des PVDFs eine etwas niedrigere Schmelztemperatur als die β -Phase aufweisen. Im Vergleich dazu findet man bei Gregorio et al. [60, 151] und Martins et al. [9], dass sich α - und β -Phase nicht auf Grund ihrer Schmelztemperaturen unterscheiden lassen, jedoch soll die γ -Phase eine um 8 °C höhere Schmelztemperatur als α - und β -Phase haben.

Bei der SSA werden die Polymerketten nach ihrer Lamellendicke, welche sich auch in unterschiedlichen Schmelztemperaturen widerspiegelt, fraktioniert. Wenn die verschiedenen kristallinen Phasen des PVDF unterschiedliche Schmelztemperaturen aufweisen, sollte die SSA eventuell in der Lage sein, unterschiedliche kristalline Phasen des PVDF nebeneinander in einer Probe zu kristallisieren.

Auch wurde von Meereboer et al. [11] ein Zusammenhang der gebildeten Mikrophasenstruktur von PVDF Blockcopolymeren mit der Entstehung von β -Phase in Zusammenhang gebracht. Es zeigte sich, dass verschiedene Mikrophasen des PVDFs zu unterschiedlichen kristallinen Phasen führten. Mittels SSA wurde bereits die Mikrophasenseparation von PE-*b*-PS von Lorenzo et al. [152] untersucht. Lorenzo et al. konnte zeigen, dass die Peakflächen der einzelnen Fraktionen von der jeweiligen auftretenden Mikrophase abhängig sind. Daher soll ebenfalls in der vorliegenden Arbeit eventuell auftretende Mikrophasenseparation von PVDF Blockcopolymeren mittels SSA untersucht werden.

5.2.1 SSA-Methoden Entwicklung

Bislang wurde die SSA-Methode nicht auf PVDF angewendet. Jedoch findet sich in der Literatur [153] eine Untersuchung der Firma TA Instruments von PVDF mittels Stufenkristallisation. In dem Dokument wird jedoch Stufenkristallisation und SSA als

Synonyme verwendet. Bei der Stufenkristallisation wird grundsätzlich ein anderes DSC-Temperaturprogramm zur Analyse der Polymere verwendet. Jedoch weisen die Ergebnisse der Stufenkristallisation und der SSA optische Ähnlichkeiten auf.

Daher wurde in der vorliegenden Arbeit eine auf PVDF spezialisierte SSA-Methode zur Fraktionierung des Polymers entwickelt. Ziel der Methodenentwicklung ist es, möglichst gut getrennte Peaks der SSA-Kurven zu erhalten. Im optimalen Fall von basisliniengetrennten Peaks würde eine vollständige Trennung der SSA-Fractionen vorliegen. Wenn jedoch keine basisliniengetrennten Peaks erreicht werden können, sollten die Peaks möglichst eine leicht mathematisch beschreibbare Form, wie z. B. nach Gauß aufweisen, um diese besser zu analysieren.

Bei einer SSA-Messung können folgende Parameter variiert werden:

- Starttemperatur
- Tiefsttemperatur der SSA-Zyklen T_{Cool}
- Erste Annealingtemperatur $T_{\text{s},1}$
- Fraktionierungsfenster ΔT_{s}
- Anzahl der Zyklen
- Probengewicht
- Heiz- und Kühlgeschwindigkeit
- Haltezeiten der verschiedenen Temperaturen

Alle genannten Parameter beeinflussen die Form der erhaltenen SSA-Kurven und die Güte der Fraktionierung. Dieses wird in den folgenden Abschnitten detaillierter gezeigt werden. Die Ermittlung der Position und der Fläche der einzelnen Peaks, welche sich zu der SSA-Gesamtkurve kumulieren, erfolgte mittels multipler Kurvenanpassung mit Gaußkurven, da die erhaltenen Peaks bei der Analyse von PVDF und seinen Blockcopolymeren nicht basisliniengetrennt sind. Die multiple Kurvenanpassung mit Gaußkurven ist eine spezielle Art der Dekonvolution. Unter Dekonvolution versteht man, bezogen auf überlagerte Peaks, eine Kurvenapproximation mit Hilfe eines mathematischen Modells. Die STARE-Software von Mettler Toledo bestimmt die Peakflächen jedoch durch Lotfällung. Wären die SSA-Kurven basisliniengetrennt, könnten die Peakflächen direkt mit der STARE-Software von Mettler Toledo bestimmt werden. Bei nicht basisliniengetrennten Peaks würden aufgrund der Lotfällung geringere Peakflächen mit der STARE-Software als mit der multiplen Kurvenanpassung erhalten werden. Ein Beispiel der multiplen Kurvenanpassung an die SSA-

Rohdaten eines PVDF Homopolymers (schwarz) ist in Abbildung 33 dargestellt. Es handelt sich hier um mehrere Gaußkurven (grau), welche sich zur Summenkurve (rot) kumulieren. Bei dem großen flachen Peak bei niedriger Temperatur handelt es sich um nicht fraktioniertes Polymer. Solche Peaks von nicht fraktioniertem Polymer finden sich in allen SSA-Messungen dieser Arbeit. Auch in der Arbeit von Müller et al. [102] tritt dieser Peak auf. Dass es nicht immer zielführend ist, diesen mit zu fraktionieren, findet sich in Abschnitt 5.2.1.6. Die Nummerierung der durch die SSA erzeugten Peaks bzw. der Fraktionen erfolgt in dieser Arbeit mit aufsteigender Temperatur.

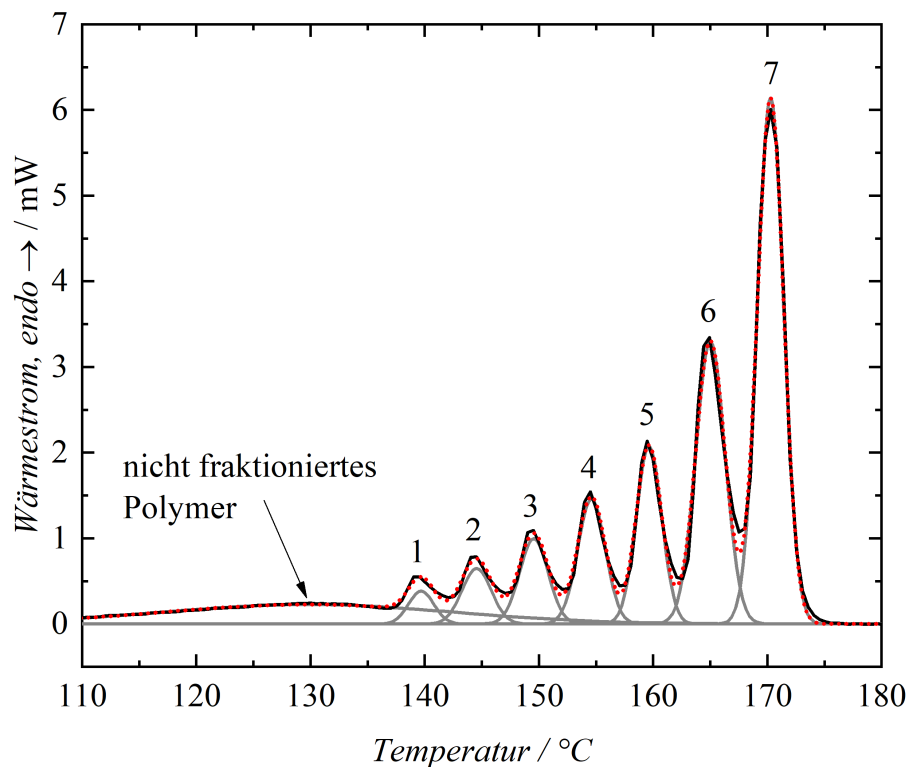


Abbildung 33: Beispiel einer multiplen Kurvenanpassung an die SSA-Rohdaten eines PVDF Homopolymers durch Dekonvolution; SSA-Rohdaten (schwarz), gaußförmige Einzelkurven der multiplen Kurvenanpassung (grau) und Ergebnis der multiplen Kurvenanpassung (rot).

5.2.1.1 Starttemperatur

Die optimale Starttemperatur kann mittels DSC und TGA ermittelt werden. Nach Müller et al. [102] soll ein Polymer 25 bis 30 °C oberhalb seiner Schmelztemperatur für 3 bis 5 min erhitzt werden, um das Polymer vollständig zu schmelzen.

Zuerst muss ermittelt werden, ob sich die Polymerprobe im Schmelzbereich der SSA zu zersetzen beginnt, dieses kann durch TGA erfolgen. Da die SSA-Untersuchungen unter N₂-Atmosphäre durchgeführt werden, wurde auch die TGA-Messung unter N₂-Atmosphäre durchgeführt. Die TGA-Kurve der Abbildung 34 zeigt zwei Abbaustufen. Die erste Abbaustufe ist auf bei der Fällung eingeschlossenes Lösemittel zurückzuführen, welches erst bei Erweichen des Polymers freigesetzt wird. Wird bei der Fällungskristallisation mit hygroskopischen Salzen gearbeitet und diese nicht vollständig beim Waschen entfernt, lässt sich ebenfalls das Verdampfen von absorbiertem Wasser in der TGA und DSC in diesem Temperaturbereich beobachten. Die zweite Abbaustufe kann der thermischen Zersetzung zugeordnet werden. Mittels TGA wurde ermittelt, dass sich PVDF unter N₂-Atmosphäre erst ab 275 °C zu zersetzen beginnt. PVDF zersetzt sich dabei zu Fluorwasserstoff HF. Den Rückstand bildet der Kohlenstoff, da die thermische Zersetzung unter N₂-Atmosphäre stattgefunden hat.

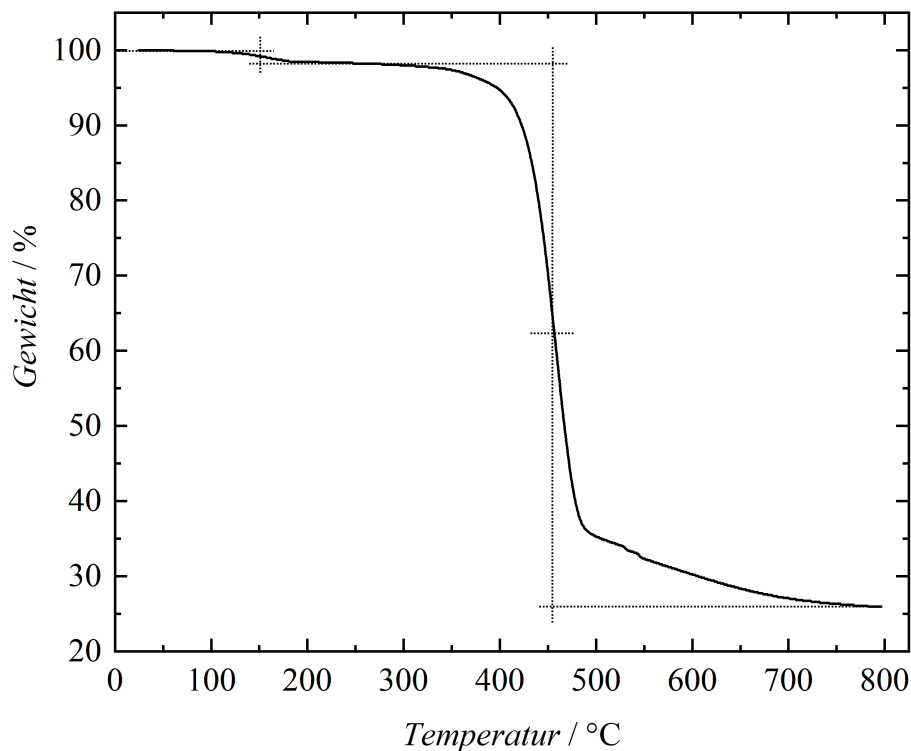


Abbildung 34: TGA von PVDF Homopolymer nach der Fällungskristallisation.

Da die SSA eine Kristallisationsmethode aus der Schmelze ist, wird zur Ermittlung der Schmelztemperatur die zweite AHK der DSC herangezogen. Die Schmelztemperaturen der untersuchten PVDF Homopolymere und PVDF Blockcopolymere finden sich in Tabelle 11. Die höchsten Schmelztemperaturen findet man für PVDF Homopolymere, daher wird die Starttemperatur für die SSA-Messungen mit 170 °C + 30 °C auf 200 °C festgelegt, so werden auch Polymere mit breiteren Schmelzpeaks (großes ΔT_m) vollständig geschmolzen.

Tabelle 11: Übersicht der verschiedenen Schmelztemperaturen von PVDF Homopolymeren und verschiedenen PVDF Blockcopolymeren dieser Arbeit.

Art der Proben	Bereich der Schmelztemperatur T_m / °C
PVDF Homopolymere	166–170
PVDF/PMMA Blockcopolymere	155–166
PVDF/PS Blockcopolymere	163–165
PVDF/P4VP Blockcopolymere	157–166

5.2.1.2 DSC-Dauermessung – Test auf Wiederverwendbarkeit einer Probe

Auf Grund der besseren Vergleichbarkeit der Proben soll in diesem Abschnitt überprüft werden, ob PVDF Proben im SSA-Untersuchungsbereich ausreichend thermisch stabil sind und jede Probe mehrfach mit der SSA untersucht werden kann. Polymerketten können sich durch thermische Einwirkung abbauen, daher ist es wichtig dieses zu überprüfen. Durch das Wiederverwenden der Proben lässt sich bei der Methodenentwicklung zusätzlich der Parameter der unterschiedlichen Einwaage eliminieren.

Abbildung 34 zeigt die TGA einer Probe, welche mittels Fällung kristallisiert wurde. Es zeigt sich, dass PVDF sich erst ab 275 °C zu zersetzen beginnt. Dieses ist ein erster Hinweis, dass die PVDF Probe stabil genug sein könnte, um mehrfach mittels SSA untersucht zu werden.

Um nun die Wiederverwendbarkeit eines Tiegels mit Probe zu überprüfen, wurde eine PVDF Homopolymer Probe mittels DSC untersucht. Die Probe wurde 15 min auf 200 °C erhitzt anschließend bis auf –40 °C gekühlt, dann wurde die Probe 8 Mal für 5 min auf 200 °C aufgeheizt und wieder bis auf –40 °C abgekühlt, dabei wurde mit Heiz- und Kühlgeschwindigkeiten von 10 °C·min⁻¹ gearbeitet. Zusätzlich wird diese Dauermessung noch mit der 1. AHK der DSC-Standardmessung des mittels Ausfrierens einer Emulsion gewonnenen PVDF Makroinitiators verglichen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 12 dargestellt. Bei der Analyse mittels SSA wird eine PVDF Probe nur für 5 min bei 200 °C aufgeschmolzen und die restliche Behandlung der Probe wird bei geringeren Temperaturen durchgeführt. Es kann daher davon ausgegangen werden, falls sich die Probe bei diesem Belastungstest stabil verhält, dass eine PVDF Probe auch mehrfach mittels DSC und SSA aufgeschmolzen werden kann.

Die erste AHK der Standard-DSC unterscheidet sich in Bezug auf ihre Form und der spezifischen Schmelzenthalpie deutlich von den anderen AHKs. Dieses ist auf eine andere Art

der Kristallisation zurückzuführen, da die Probe zuvor von F. Brandl mittels Ausfrierens einer Emulsion gewonnen wurde. Die zweite AHK in Tabelle 12 ist bereits das Ergebnis einer Kristallisation aus der Schmelze, wie auch alle weiteren Kristallisationen dieses Abschnitts. Durch Tabelle 12 wird deutlich, dass für die AHKs 2 bis 9 sehr ähnliche Schmelzenthalpien und Schmelztemperaturen gefunden werden. In Tabelle 12 ist ebenfalls der Mittelwert der Messungen ohne die erste AHK und der abgeschätzte Fehler des Schmelzpeaks dargestellt.

Tabelle 12: DSC-Dauermessung – Test auf Wiederverwendbarkeit einer Probe; Übersicht der Schmelztemperaturen und Schmelzenthalpien mit ihren Mittelwerten \bar{x} und ihren Fehlern Δx

Aufheizkurve	Schmelztemperatur / °C	Spezifische Schmelzenthalpie / J·g ⁻¹
1.	169.7	42.3
15 min Schmelzen		
2.	167.8	40.8
3.	168.0	40.8
4.	167.1	40.8
5.	167.1	40.5
6.	166.9	40.5
7.	167.1	40.5
8.	166.9	40.5
9.	166.9	40.4
\bar{x} ohne 1. AHK	167.2	40.6
Fehler Δx	± 0.8	± 1.4

Um den Fehler der DSC-Messungen und somit auch der SSA abzuschätzen, wurden folgende Faktoren betrachtet. Das DSC-Gerät wird jeden Monat kalibriert, dabei werden vom Hersteller Mettler Toledo ± 0.5 °C Abweichung von der Schmelztemperatur und ± 3.5 % von der Schmelzenthalpie der Kalibriersubstanzen Zink und Indium toleriert. Um den niedrigen Temperaturbereich zu kalibrieren wird n-Oktan verwendet, hier wird sogar vom Hersteller eine Abweichung von ± 5 % von der Schmelzenthalpie toleriert. Zusätzlich zur Kalibrierung der DSC tritt ein Gerätefehler auf. Da die Temperatur von der DSC auf 0.1 °C genau angezeigt wird, wird der Gerätefehler auf 0.1 °C geschätzt. Durch das Benutzen der STARe Software von Mettler Toledo oder der Analyse mit Origin ergibt sich ebenfalls ein Fehler der

Kurvenanpassung der auf 0.1 °C abgeschätzt wird. Bei der Analyse mit Origin tritt zusätzlich ein Fehler durch die Auflösung der Daten beim Export auf. Der Fehler der exportierten Daten kann bei einer hohen Auflösung von 0.1 °C auf 0.05 °C abgeschätzt werden.

Auf Grund der nur geringen Abweichungen der Schmelztemperatur und der Schmelzenthalpie, welche beide kleiner als ihre Messfehler bleiben, ist daher davon auszugehen, dass ein Probeniegel mit PVDF mehrfach für DSC oder SSA Analysen verwendet werden kann. Bei den weiteren SSA-Versuchen wurden daher Proben auch mehrfach mittels SSA untersucht.

5.2.1.3 Erste Annealingtemperatur ($T_{S,1}$)

In Abbildung 35 wird gezeigt, dass die Wahl der ersten Annealingtemperatur $T_{S,1}$ den Verlauf der SSA-Kurve stark beeinflusst. Um den Effekt von $T_{S,1}$ auf den SSA-Kurvenverlauf besser zu zeigen, wurde bereits die optimierte SSA-Methode verwendet. $T_{S,1ideal}$ ist für das in diesem Abschnitt untersuchte PVDF Homopolymer 170 °C. Bei $T_{S,1ideal}$ befindet sich die Probe in D_{II} und enthält die meisten homogenen Kristallisationskeime, jedoch ohne das gleichzeitige Auftreten von Lamellen. Dieses zeigt sich in $n-1$ Peaks für n SSA-Zyklen. Die in diesem Abschnitt verwendete SSA-Methode beinhaltet 8 Zyklen und somit entstehen 7 Peaks bei $T_{S,1ideal} = 170$ °C. Des Weiteren wurde die gleiche PVDF Homopolymer Probe bei fünf weiteren $T_{S,1}$ gemessen, welche niedriger sind als $T_{S,1ideal}$. Bei $T_{S,1} < T_{S,1ideal}$ befinden sich die Polymere während des Annealingschritts in D_{III} , d. h., dass Teile der Probe nicht vollständig geschmolzen werden. Das unvollständige Aufschmelzen im Annealingschritt führt dazu, dass sich ein weiterer Peak für Temperaturen von ≤ 169 °C ausbildet.

In Abbildung 35 wird deutlich, dass je größer die Differenz von $T_{S,1ideal}$ und dem gewählten $T_{S,1}$ ist, desto ähnlicher wird der Verlauf des größten Peaks der SSA der zweiten AHK der Standard-DSC. Der DSC ähnliche Verlauf zeigt sich besonders gut bei $T_{S,1} \leq 160$ °C. Dieses DSC ähnliche Erscheinungsbild der SSA-Kurven bei einer großen Differenz von $T_{S,1ideal}$ und $T_{S,1}$ lässt sich dadurch erklären, dass ein großer Teil der Polymerprobe bis zum Erreichen von $T_{S,1}$ unter sehr ähnlichen Bedingungen wie in der Standard-DSC Methode kristallisiert und dann beim Annealing bei $T_{S,1}$ nicht vollständig aufgeschmolzen wird und somit seine kristallinen Eigenschaften behält.

Die Peakflächen und somit die spezifische Schmelzenthalpie der einzelnen Peaks aus Abbildung 35 wurden mit Hilfe der multiplen Kurvenanpassung ermittelt und werden in Abbildung 36 dargestellt. Die Peaks wurden mit der Temperatur aufsteigend nummeriert, so

dass der Peak, welcher sich bei der niedrigsten Temperatur ausgebildet hat, mit der Nummer 1 bezeichnet wird.

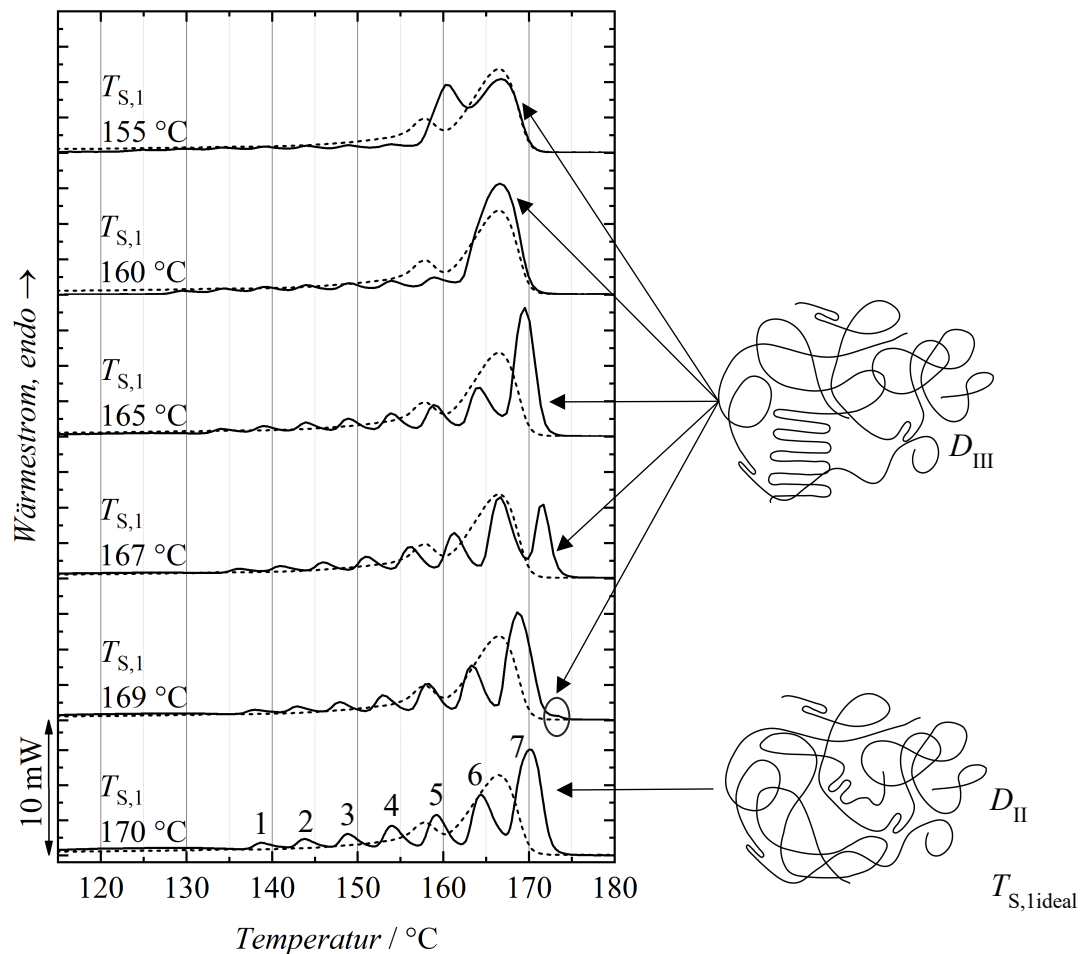


Abbildung 35: Veränderung der SSA-Kurven bei verschiedenen ersten Annealingtemperaturen $T_{S,1}$ im Vergleich mit der Standard-DSC-Kurve (gestrichelt); Bei $T_{S,1} \leq 169 \text{ °C}$ tritt ein zusätzlicher Peak auf.

In Abbildung 36 wird deutlich, dass die spezifische Schmelzenthalpie von Peak 1 bis 7 mit $T_{S,1}$ ansteigen. Dieses lässt sich dadurch erklären, dass mit ansteigendem $T_{S,1}$ ein sich stetig erhöhender Anteil der Probe aufgeschmolzen wird, bis bei $T_{S,1,ideal}$ gerade vollständiges Schmelzen aller Lamellen erfolgt.

Hingegen nimmt die spezifische Schmelzenthalpie für Peak 8 mit abfallendem $T_{S,1}$ zu. Diese Zunahme lässt sich dadurch erklären, dass der 8. Peak erst durch das unvollständige Schmelzen beim Annealing bei $T_{S,1} < T_{S,1,ideal}$ entsteht. Bei weiter abnehmendem $T_{S,1}$ schmilzt das Polymer immer unvollständiger beim Annealing bei der jeweiligen $T_{S,1}$, so dass die spezifische Schmelzenthalpie des 8. Peaks mit abnehmendem $T_{S,1}$ zunimmt.

Es wird deutlich, dass ein Abweichen von $T_{S,ideal}$ zu einer deutlichen Veränderung der Peakflächen und somit der Schmelzenthalpie führt. Dieses muss bei der Untersuchung mit einer Standardmethode für eine ganze Reihe von Blockcopolymeren mit unterschiedlichen molaren Verhältnissen berücksichtigt werden.

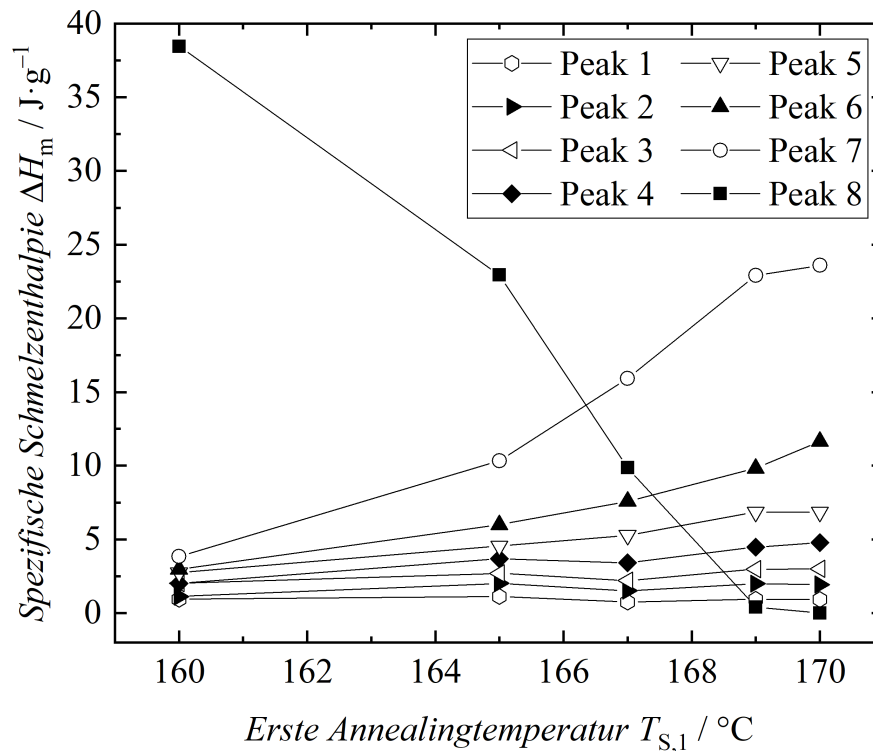


Abbildung 36: Veränderung der Peakflächen (spezifische Schmelzenthalpie ΔH_m) mit Variation von $T_{S,1}$ der SSA-Messungen. Die Peaknummern sind ihrer Entstehung im letzten SSA-Schritt zugeordnet, d. h. Peak 1 tritt bei der niedrigsten Temperatur und Peak 8 bei der höchsten Temperatur auf.

5.2.1.4 Ermittlung von $T_{S,ideal}$ mittels Selbstnukleationsexperimenten (SN-Experimenten)

Die SN-Methode und der ideale Fall

Jedes Polymer hat ein entsprechendes $T_{S,ideal}$, bei dem die Probe die maximale Anzahl an homogenen Kristallisationskeimen enthält, jedoch ohne dass bereits Lamellen gebildet werden. Das jeweilige $T_{S,ideal}$ kann für jede Probe mit Hilfe von Selbstnukleations-Experimenten (SN-Experimenten) bestimmt werden. Wie in Abbildung 37 dargestellt, sind die SN-Experimente ähnlich den SSA-Experimenten aufgebaut, jedoch sind die SN-Experimente auf eine Annealingtemperatur reduziert. Bei den SN-Experimenten wird die homogene Keimbildung der Polymerketten gezielt genutzt, um $T_{S,ideal}$ zu bestimmen.

Die SN-Experimente wurden in Anlehnung an Müller et al. [102] designt. Um die Probe vollständig aufzuschmelzen wird diese 25 bis 30 °C oberhalb ihrer Schmelztemperatur für 5 min erhitzt. Zur Ermittlung der Schmelztemperatur wird die zweite AHK der DSC herangezogen. Anschließend wird die Probe mit $-10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ abgekühlt bis zur Temperatur T_{Cool} , bei der die Probe maximal kristallisiert ist. Anschließend wird die Probe für 5 min bei T_{Cool} gehalten. Danach wird die Probe mit $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf die zu untersuchende $T_{\text{S},1}$ erwärmt und diese Temperatur wird erneut für 5 min gehalten.

Bei einem gewählten $T_{\text{S},1} \geq T_{\text{S},1\text{ideal}}$ schmelzen alle im vorherigen Abkühlungsschritt gebildeten Lamellen. Wird jedoch in den SN-Experimenten eine Temperatur für $T_{\text{S},1}$ gewählt, welche geringer ist als $T_{\text{S},1\text{ideal}}$, verbleiben noch nicht vollständig aufgeschmolzene Lamellen in der Probe. Zuletzt wird die Probe wieder mit einer Kühlgeschwindigkeit von $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ vollständig kristallisiert und 5 min bei T_{Cool} gehalten. Erst im letzten Heizschritt des SN-Temperaturprogramms werden die zuvor gebildeten Lamellen sichtbar. Die Probe wird dabei im letzten Heizschritt wieder vollständig aufgeschmolzen. Zur Ermittlung von $T_{\text{S},1\text{ideal}}$ wird bei der Variation des $T_{\text{S},1}$ eine Schrittweite von 1 °C bei den SN-Experimenten verwendet.

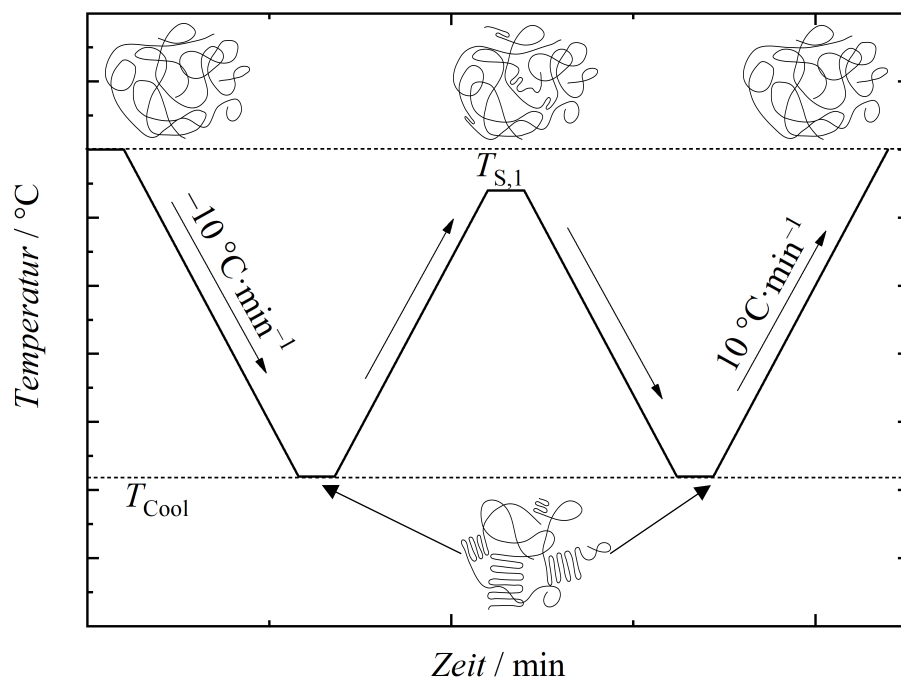


Abbildung 37: Schematische Darstellung des Temperaturprogramms eines Selbstnukleations-Experiments (SN-Experiment)

In Abbildung 38 sind die während eines SN-Experimentes erhaltenen DSC-Kurven gezeigt. Wie auch in den SSA-Experimenten zeigt sich, dass der Kristallisationspeak der zweiten Kristallisation zu höheren Temperaturen verschoben ist, was auf eine erhöhte Keimzahl in der

Probe hinweist. Erst in dem zweiten Aufheizschritt wird das Ergebnis des SN-Experimentes enthüllt.

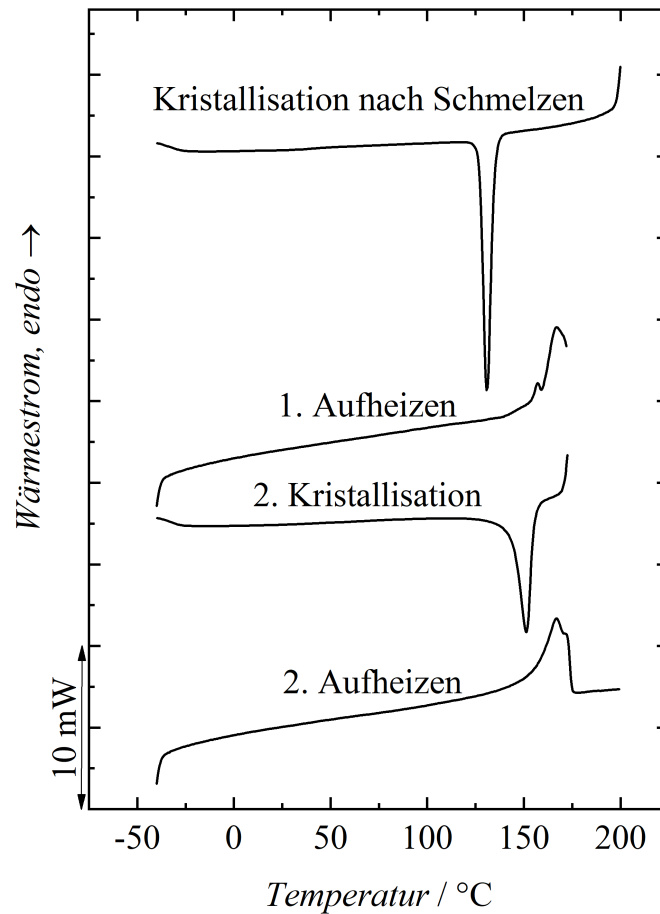


Abbildung 38: Einzelne DSC-Kurven eines SN-Experiments von einem PVDF Homopolymer untersucht bei $T_{S,ideal}$.

An der Form der zweiten AHK lässt sich erkennen, ob $T_{S,ideal}$ erreicht wurde, dieses wird in Abbildung 39 gezeigt. Enthält eine Probe Lamellen, welche nicht vollständig aufgeschmolzen sind, dann bildet sich ein zusätzlicher Peak in der letzten AHK aus, siehe PVDF Homopolymer bei $T_{S,1}$ 171 und 172 °C. Eine Probe mit einem zusätzlichen Peak befindet sich in D_{III} . D_{III} zeichnet sich durch zusätzliche Lamellenbildung aus. Die Temperatur, bei der dieser zusätzliche Peak nicht mehr auftritt, ist $T_{S,ideal}$. In diesem hier dargestellten Fall liegt $T_{S,ideal}$ bei 173 °C. Ab $T_{S,ideal}$ beginnt D_{II} . D_{II} wird auch als Selbstnukleationsdomäne bezeichnet, da in dieser Domäne die Polymerketten selbst homogene Kristallisationskeime jedoch noch keine Lamellen bilden. Bei $T_{S,ideal}$ ist die Keimdichte am größten bei gleichzeitiger Abwesenheit von kristallinen Lamellen in der Probe. Die Kristallisationskeimdichte nimmt mit steigender Temperatur ab, da auch die Kettenbeweglichkeit in der Schmelze zunimmt. Liegt keine

homogene Keimbildung der Polymerketten vor, so befindet sich eine Probe in D_I . Das Polymer ist in D_I völlig aufgeschmolzen und sein kristallines Gedächtnis ist gelöscht.

Da bei dem untersuchten PVDF oft multimodale Schmelzpeaks der letzten AHK beobachtet werden, ist eine Bestimmung von $T_{S,ideal}$ nicht immer einfach mit SN-Experimenten möglich. Jedoch kann nach Durchführung von anschließenden SSA-Experimenten ausgeschlossen werden, ob eine Probe bei einer zu niedrigen Temperatur gemessen wurde. Diese zeigt sich durch Auftreten von mehr als $n-1$ Peaks für n Zyklen, siehe hierzu auch Abschnitt 5.2.1.3.

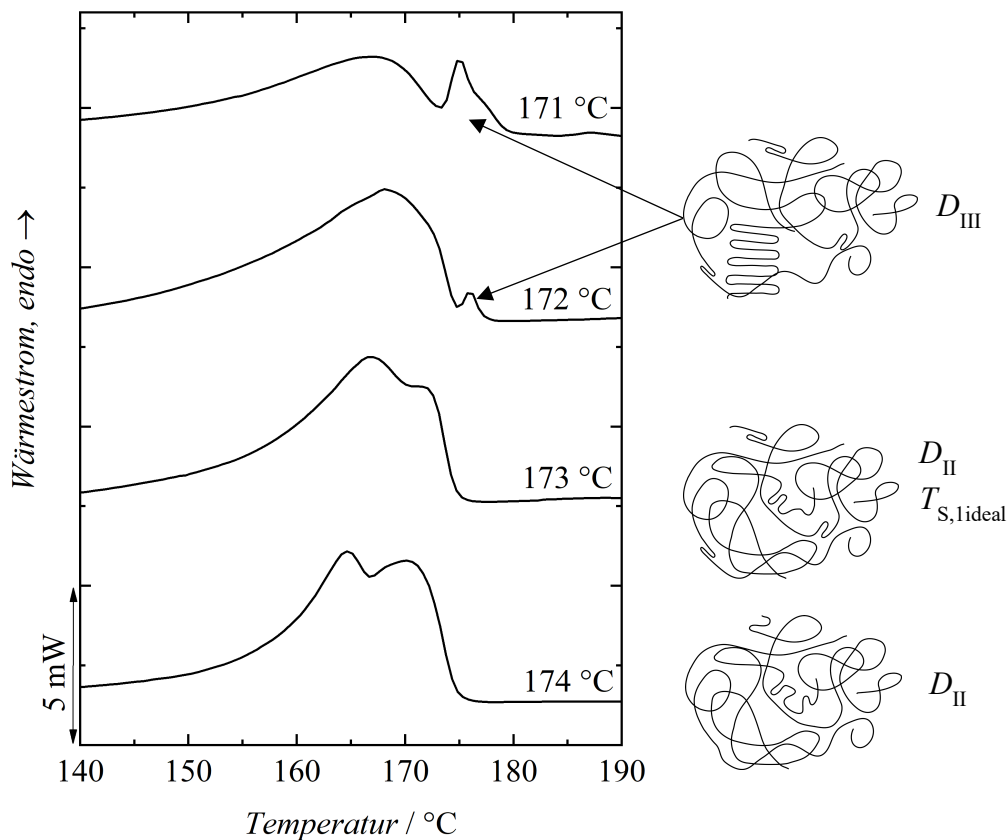


Abbildung 39: Ergebnis der SN-Experimente eines PVDF Homopolymers analysiert bei verschiedenen $T_{S,i}$. $T_{S,ideal}$ liegt bei diesem PVDF Homopolymer bei 173 °C.

5.2.1.5 Fraktionierungsfenster (ΔT_s)

Das Fraktionierungsfenster ΔT_s ist die Differenz zwischen den Annealingtemperaturen der Zyklen. In Abbildung 40 zeigt sich, dass je größer das Fraktionierungsfenster ist, desto breiter werden die erhaltenen SSA-Peaks. Dieses lässt sich dadurch erklären, dass eine breitere Lamellendickenverteilung in einem SSA-Peak erfasst wird.

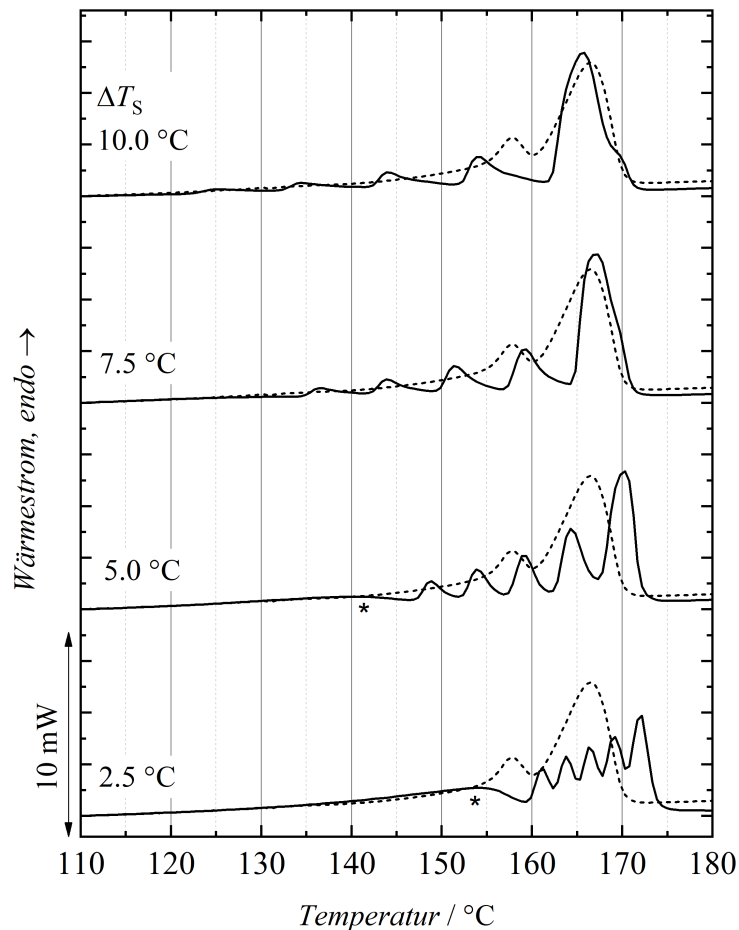


Abbildung 40: Variation des Fraktionierungsfensters ΔT_S von PVDF Homopolymer; gestrichelt zweite AHK der Standard-DSC; Das nicht vollständig fraktionierte Polymer ist mit einem Stern* markiert.

Bei den Untersuchungen stellte sich heraus, dass sich PVDF allgemein etwas schlechter fraktionieren lässt als andere in der Literatur [154] vorgestellte Polymere. Bei hydriertem Polybutadien zeigen sich bereits bei einem Fraktionierungsfenster von 5 °C basisliniengetrennte Peaks [154], dieses ist bei dem untersuchten PVDF noch nicht der Fall. Die etwas schlechtere Fraktionierung des PVDFs im Vergleich zu anderen Polymeren kann durch die starken Wechselwirkungen der PVDF Ketten durch Wasserstoffbrückenbindungen untereinander erklärt werden.

Um die Peakfläche noch nicht vollständig getrennter Peaks zu analysieren, wurde im Rahmen dieser Arbeit die multiple Kurvenanpassung verwendet. Bei der Analyse mit der multiplen Kurvenanpassung vereinfacht eine hohe Symmetrie der Peaks die Analyse sehr stark, da so Gaußkurven für die Kurvenanpassung verwendet werden können.

Bei einem Fraktionierungsfenster von 7.5 °C oder 10.0 °C liegen zwar nahezu basisliniengetrennte, aber asymmetrische Peaks vor. Bei einem Fraktionierungsfenster von 5 °C sind die untersuchten Peaks symmetrisch, jedoch noch nicht basisliniengetrennt. Bei einem Fraktionierungsfenster von 2.5 °C sind die Peaks ebenfalls symmetrisch, jedoch noch schlechter getrennt.

Bei den Untersuchungen des PVDFs zeigte sich daher ein Fraktionierungsfenster von 5 °C in Kombination mit der multiplen Kurvenanpassung als die beste Wahl. Zusätzlich ist bei einem Fraktionierungsfenster von 2.5 oder 5.0 °C und nur 6 SSA-Zyklen noch nicht fraktioniertes PVDF Homopolymer, welches mit einem Stern* markiert wurde, vorhanden, daher wird im Folgenden die Anzahl der Zyklen optimiert.

5.2.1.6 Anzahl der Zyklen

Bei der Analyse von PVDF Homopolymer mit der SSA zeigte sich, dass bei einem Fraktionierungsfenster von 5 °C zwar symmetrische und nahezu basisliniengetrennte Peaks erhalten werden, jedoch dass bei nur 6 SSA-Zyklen die Probe noch sehr viel nicht vollständig fraktioniertes PVDF enthält, welches mit einem Stern* markiert wurde (siehe Abbildung 40, Abschnitt 5.2.1.5). Abbildung 41 zeigt die Änderung des SSA-Kurvenverlaufs bei Erweiterung der SSA-Methode um je einen Zyklus. Die Anzahl der SSA-Zyklen variiert von 1 bis 8. Ebenfalls ist die zweite AHK der Standard-DSC gestrichelt in der Abbildung 41 dargestellt.

Die SSA-Kurvenverläufe in Abbildung 41 können folgendermaßen erklärt werden: Im ersten SSA-Schritt wird das Polymer vollständig aufgeschmolzen. Dabei wird das kristalline Gedächtnis gelöscht, d. h., dass die zuvor gebildete kristalline Phase des PVDFs und alle durch die PVDF Ketten erzeugten homogenen Keime verloren gehen. Dann wird die Probe auf T_{Cool} abgekühlt und kristallisiert. Anschließend wird das Polymer auf $T_{S,1ideal}$ erwärmt und diese Temperatur für 5 min gehalten. In diesem Schritt bildet sich die maximale Anzahl an homogenen Kristallisationskeimen ohne gleichzeitige Lamellenbildung, daher entsteht noch kein fraktionierter Peak in der SSA (ein Zyklus). Bei mehr als einem Zyklus wird die Probe alternierend zu der Anzahl der gewünschten Zyklen entsprechend kristallisiert und wieder teilweise geschmolzen. Zum Schluss wird die Probe erneut aufgeschmolzen, da sich nur so die zuvor mittels SSA gezielt aufgebauten Fraktionen an kristallinen Lamellen zeigen.

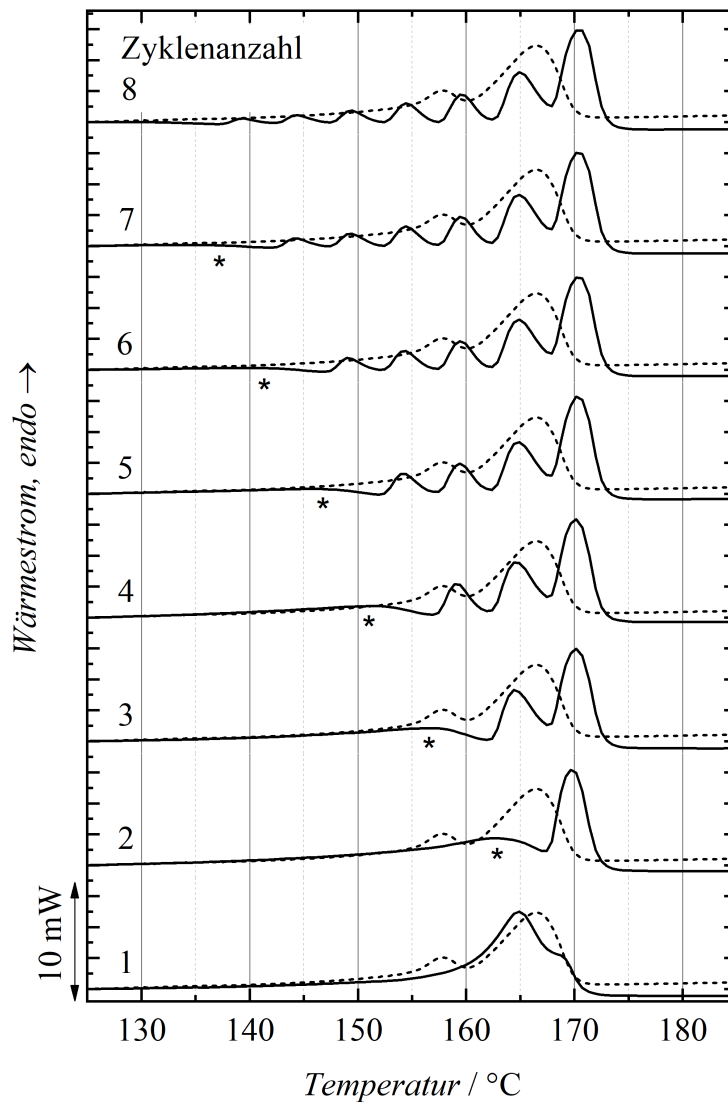


Abbildung 41: Variation der Zyklenanzahl der SSA am Beispiel von PVDF Homopolymer; gestrichelt dargestellt zweite AHK der Standard-DSC; Das nicht vollständig fraktionierte Polymer ist mit einem Stern* markiert.

Eine SSA mit nur einem Zyklus entspricht den SN-Experimenten. Es bilden sich in der Probe lediglich Kristallisationskeime und noch keine Lamellen aus, dieses zeigt sich auch daran, dass die Breite der SSA mit nur einem Zyklus etwa der Breite der Standard-DSC entspricht und sich auch nicht zu höheren Temperaturen verschiebt.

Ab zwei SSA-Zyklen bilden sich kristalline Lamellen in der Polymerprobe aus. Die Fraktionsanzahl der Lamellen entspricht $n-1$ Zyklen, da beim ersten Zyklus lediglich die homogenen Kristallisationskeime und noch keine Lamellen gebildet werden. Zusätzlich wird bei zwei SSA-Zyklen ein großer Peak von noch nicht fraktioniertem Polymer erhalten. Es zeigt sich bei Betrachtung aller SSA-Kurven, dass mit der Erhöhung der Anzahl der Zyklen der SSA-

Methode immer mehr zuvor noch nicht fraktioniertes Polymer mit fraktioniert wird. Auch zeigt sich, dass die Maxima der SSA-Peaks im Vergleich zur Standard-DSC zu höheren Temperaturen verschoben werden. Dickere Lamellen aus fehlerfreieren Ketten und somit längeren kristallisierbaren Sequenzen weisen eine höhere Schmelztemperatur als dünnere Lamellen auf. Den Zusammenhang von Lamellendicke und Schmelztemperatur gibt auch die Gibbs-Thomson-Gleichung [155] wieder. Die Verschiebung zu höheren Temperaturen kann dadurch erklärt werden, dass die 5 min Haltezeit bei den jeweiligen T_s Temperaturen bereits ausreicht, um die Lamellen zu verdicken. Diese Lamellenverdickung ist möglich, da die perfekteren PVDF Ketten genug Zeit haben zueinander zu diffundieren.

Eine Erweiterung der SSA-Methode um beliebig viele weitere Zyklen ist jedoch nicht sinnvoll, da die gemessenen spezifischen Schmelzenthalpien bzw. die Peakflächen für die einzelnen Peaks immer geringer werden. Die Peakflächen werden mit der multiplen Kurvenanpassung mit der Hilfe von Origin analysiert. Der Fehler der multiplen Kurvenanpassung kann bei geringen spezifischen Schmelzenthalpien größer werden als der eigentliche Messwert, diese Peaks können dann nicht verlässlich ausgewertet werden. Es zeigt sich, dass bei Peaks mit einer spezifischen Schmelzenthalpie von unter $1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ oft der Fehler größer wurde als der eigentliche Messwert. Es wurde daher bei der Methodenentwicklung darauf geachtet, dass die entstehenden Peaks eine spezifische Schmelzenthalpie von mindestens $1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ aufweisen.

Um das bei 6 SSA-Zyklen noch nicht vollständig fraktionierte Polymer ebenfalls zu fraktionieren, wurde die SSA-Methode um 2 weitere Zyklen erweitert. Im Rahmen dieser Arbeit ergab sich eine ideale SSA-Zyklenanzahl von 8 zur Analyse von PVDF Homopolymer. Bei mehr als 8 SSA-Zyklen fallen die kleinsten Peakflächen in den Bereich von $1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ und darunter.

5.2.1.7 Probengewicht und Heiz- und Kühlgeschwindigkeit

In der SSA ist das Probengewicht ein sehr wichtiger Parameter für die Vergleichbarkeit von verschiedenen Proben untereinander, denn wenn ein zu großes Gewicht an Probe zur Analyse verwendet wird, ist es möglich, dass die in der Zeit eingetragene Energiemenge oder abgeführte Energiemenge nicht ausreichend ist, um die Proben gleichmäßig zu schmelzen oder zu kristallisieren. Nach Lorenzo et al. [156] gibt es einen Zusammenhang des Probengewichtes mit der Heiz- und Kühlgeschwindigkeit. Nach Lorenzo et al. soll bei einem großen Probengewicht von 10 mg mit einer Heiz- und Kühlgeschwindigkeit von $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ der gleiche

SSA-Kurvenverlauf erhalten werden wie bei einem kleinen Probengewicht von 1.2 mg und einer Heiz- und Kühlgeschwindigkeit von $50\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Um zu überprüfen in welchem Gewichtsbereich mit der SSA bei einer Heiz- und Kühlgeschwindigkeit von $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ für PVDF gearbeitet werden darf, wurden verschiedene Proben mit einem Gewicht von 3 bis 15 mg untersucht. Größere Massen als 15 mg PVDF Homopolymer wurden nicht eingewogen, da der DSC-Tiegel sonst bei der Untersuchung in der DSC hätte überlaufen können und somit das Gerät schädigen können.

Die bei verschiedenen Probengewichten erhaltenen Peakpositionen und Peakflächen wurden miteinander verglichen, um eventuelle Unterschiede auf Grund der Probengewichte zu erkennen. Dazu ist eine Fehlerbetrachtung sinnvoll, um zu überprüfen, ob sich Abweichungen nur durch die Messfehler erklären lassen oder auf unterschiedliche Einwaagen zurückzuführen sind.

Beispielhaft ist die Fehlerbetrachtung für Peak 5 und Peak 7 der SSA bei unterschiedlichen Einwaagen in der Tabelle 13 dargestellt. Die vollständige Fehlerbetrachtung aller Peaks befindet sich im Anhang in Tabelle 37.

Es wurde mit 8 SSA-Zyklen gearbeitet, was zu 7 SSA-Peaks führte. Der Fehler der multiplen Kurvenanpassung der Schmelzenthalpie der verschiedenen Peaks wird von Origin bestimmt. Bereits der Fehler der multiplen Kurvenanpassung ist ausreichend, um die geringfügigen Abweichungen der Peakflächen der 5 kleineren Peaks bei niedrigeren Temperaturen im Probengewichtsbereich von 3 bis 15 mg zu erklären. Für den etwas größeren Unterschied der Peakflächen der beiden größten Peaks (Peak 6 und 7) reicht der Fehler der multiplen Kurvenanpassung allein nicht aus. Bezieht man jedoch den Fehler durch die Kalibrierung der DSC ($\pm 3.5\%$ der Peakfläche und $\pm 0.5\text{ °C}$ bei der Peakposition), den Gerätefehler ($\pm 0.1\text{ °C}$) und den Fehler durch die Exportierung der Daten ($\pm 0.05\text{ °C}$) mit ein, liegen alle bestimmten Peakflächen und Peakpositionen der untersuchten Probengewichte von 3 bis 15 mg im Rahmen der Fehlerbetrachtung. Dieses ist beispielhaft in Tabelle 13 und vollständig im Anhang in Tabelle 37 dargestellt. Betrachtet man z. B. die Peakpositionen von Peak 7, so ist der maximale Unterschied 0.47 °C . Dieser Unterschied ist geringer als der Fehler von $\pm 0.66\text{ °C}$. Somit können diese Werte im Rahmen der Fehlerbetrachtung übereinstimmen. Dieses gilt für alle Peakpositionen und Peakflächen.

Tabelle 13: Fehlerbetrachtung verschiedener Probengewichte bei der Untersuchung mittels SSA von Peak 5 und Peak 7

Peak 5				
Probengewicht / mg	Peakposition / °C	Fehler der Peakposition / °C	Peakfläche / J·g ⁻¹	Fehler der Peakfläche / J·g ⁻¹
3.096	159.22	± 0.68	7.12	± 0.44
5.962	159.23	± 0.68	7.12	± 0.42
9.036	159.40	± 0.68	6.85	± 0.38
12.062	159.43	± 0.68	7.04	± 0.40
14.992	159.49	± 0.67	6.83	± 0.38
Peak 7				
Probengewicht / mg	Peakposition / °C	Fehler der Peakposition / °C	Peakfläche / J·g ⁻¹	Fehler der Peakfläche / J·g ⁻¹
3.096	169.86	± 0.66	21.69	± 0.94
5.962	169.80	± 0.66	23.24	± 0.98
9.036	170.14	± 0.66	21.72	± 0.90
12.062	170.16	± 0.66	23.24	± 0.96
14.992	170.27	± 0.66	22.67	± 0.93

Dieses bedeutet, dass die in der vorliegenden Arbeit entwickelte SSA-Methode sich als äußerst robust gegenüber verschiedenen Einwaagen zeigt. Dieses war nach Sichtung der Literatur [156] nicht zu erwarten. Es werden bei einem Probengewicht von 3 bis 15 mg im Rahmen der Messgenauigkeit die gleichen Ergebnisse erhalten, dieses erleichtert das praktische Arbeiten mit der SSA. Zusammengefasst konnte bei der hier für die Untersuchung von PVDF vorgestellten SSA-Methode kein Einfluss auf die erhaltenen SSA-Kurven durch das Probengewicht im Bereich von 3 bis 15 mg bei einer Heiz- und Kühlgeschwindigkeit von 10 °C·min⁻¹ im Rahmen der Fehlerbetrachtung beobachtet werden.

5.2.1.8 Haltezeiten

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, wie sich die verschiedenen Haltezeiten beim Annealing auf die erhaltenen Peakflächen und auf die Trennschärfe der Peaks auswirken. Nur bei einer ausreichenden Haltezeit bei den verschiedenen Annealingtemperaturen wird eine

Lamelle bei diesen Temperaturen vollständig kristallisiert. Bei Müller et al. [102] wird eine optimale Haltezeit für SSA-Experimente von 5 min empfohlen. Es soll daher in dieser Arbeit untersucht werden, wie sich unterschiedliche Haltezeiten bei den Annealingtemperaturen auf die SSA-Experimente mit PVDF Homopolymer auswirken.

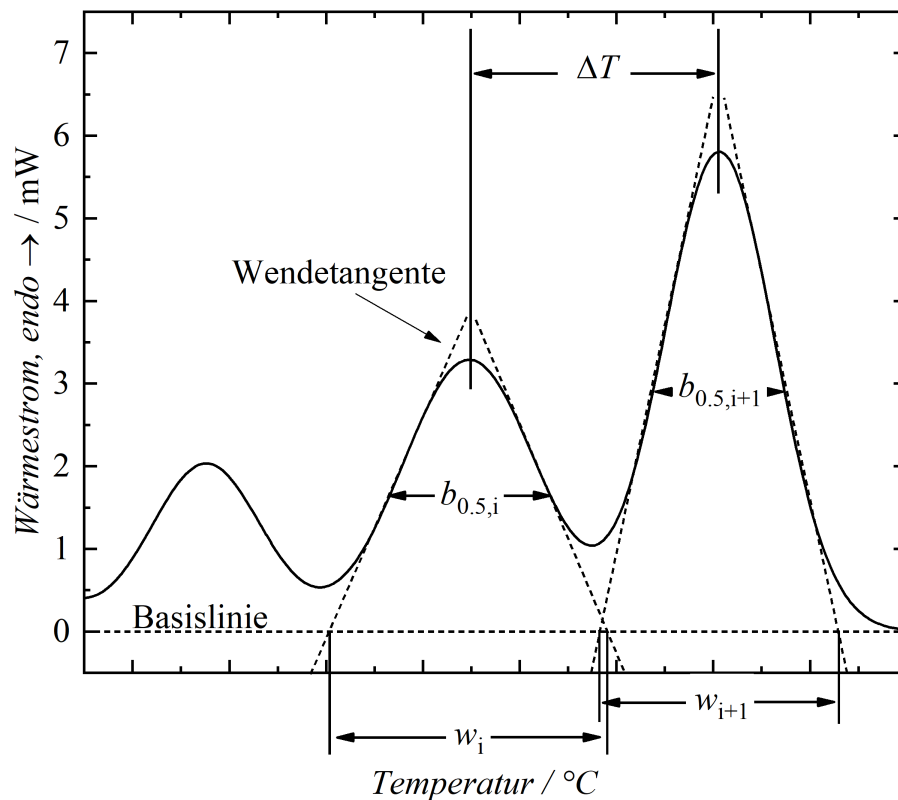


Abbildung 42: Schematische Darstellung der Parameter zur Bestimmung der Auflösung zweier Peaks mit der Peak-Basisbreite w , der Halbwertsbreite $b_{0.5}$ und der Differenz der Peakmaxima ΔT

In Abbildung 42 sind die zur Bestimmung der Auflösung R nötigen Parameter schematisch dargestellt. Die Trennschärfe zweier Peaks kann mit Hilfe der Auflösung bestimmt werden. Dieses ist ein wohlbekanntes Prinzip aus der Chromatographie [157]. Das Prinzip der Bestimmung der Auflösung in Anlehnung an die Chromatographie wurde im Rahmen dieser Arbeit auf die SSA übertragen, so ergibt sich Gleichung 14. Die Auflösung von zwei SSA-Peaks ist der Quotient der Differenz der beiden Schmelztemperaturen und dem arithmetischen Mittel aus den beiden Peak-Basisbreiten w .

Bei der multiplen Kurvenanpassung von Gaußkurven mittels Origin kann die Halbwertsbreite $b_{0.5}$ der Kurven direkt von Origin bestimmt werden. Daher wurde die auch für nicht gaußförmige Kurven geltende allgemeine Gleichung 14 zur Bestimmung der Auflösung R

zweier Peaks aus der Chromatographie speziell für Gaußkurven und ihrer Halbwertsbreite $b_{0.5}$ angepasst.

$$R = \frac{2 (T_{i+1} - T_i)}{w_{i+1} + w_i} \quad \text{Gleichung 14}$$

R : Auflösung

T_m : Schmelztemperatur

w : Peak-Basisbreite

Der Zusammenhang zwischen der Halbwertsbreite $b_{0.5}$ und der Peak-Basisbreite w ist wie in Gleichung 17 beschrieben. Gleichung 17 ergibt sich aus Gleichung 15 und Gleichung 16.

$$w = 4 \sigma \quad \text{Gleichung 15} \quad [158]$$

σ : Standardabweichung der Gaußverteilung

$$b_{0.5} = 2 \sigma (2 \ln(2))^{0.5} \quad \text{Gleichung 16} \quad [159]$$

$b_{0.5}$: Halbwertsbreite (Abbildung 42)

$$\Rightarrow w = \frac{2}{(2 \ln(2))^{0.5}} \cdot b_{0.5} \quad \text{Gleichung 17}$$

Aus Gleichung 14 und Gleichung 17 ergibt sich Gleichung 18 mit dem Faktor $(2 \cdot \ln(2))^{0.5} \approx 1.177$ für gaußförmige Kurven und ihre Halbwertsbreite $b_{0.5}$.

$$R = \frac{1.177 \cdot (T_{i+1} - T_i)}{b_{0.5,i+1} + b_{0.5,i}} \quad \text{Gleichung 18}$$

Die Auflösung R zweier SSA-Peaks kann mittels Gleichung 18 aus den Ergebnissen der multiplen Kurvenanpassung bestimmt werden.

Für die Chromatographie gilt: Ab einer Auflösung $R > 0.75$ sind zwei Peaks erkennbar. Erst ab einer Auflösung R von 1.5 werden basisliniengetrennte Peaks erhalten [157, 160]. Es sollte beachtet werden, ist die Auflösung $R < 1.5$ so müssen die SSA-Kurvenverläufe mittels multipler Kurvenanpassung bestimmt werden, um die korrekten Peakflächen zu erhalten. Da in der vorliegenden Arbeit nur Auflösungen $R < 1.5$ erhalten wurden, wurden alle Peakflächen mittels multipler Kurvenanpassung ermittelt. Ein Beispiel der multiplen Kurvenanpassung findet sich in Abbildung 33 in Abschnitt 5.2.1.

Zuerst wurden die SSA-Kurvenverläufe mit multipler Kurvenanpassung ermittelt. Danach wurde mit Gleichung 18 die Auflösung jeweils zwischen zwei benachbarten SSA-Peaks ermittelt. Anschließend wurde das arithmetische Mittel der Auflösung \bar{R} für die gesamte Kurve über alle Auflösungen der einzelnen Peaks gebildet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 43 dargestellt. Die vollständigen Daten zur Auflösung der einzelnen Peaks finden sich im Anhang in Tabelle 38.

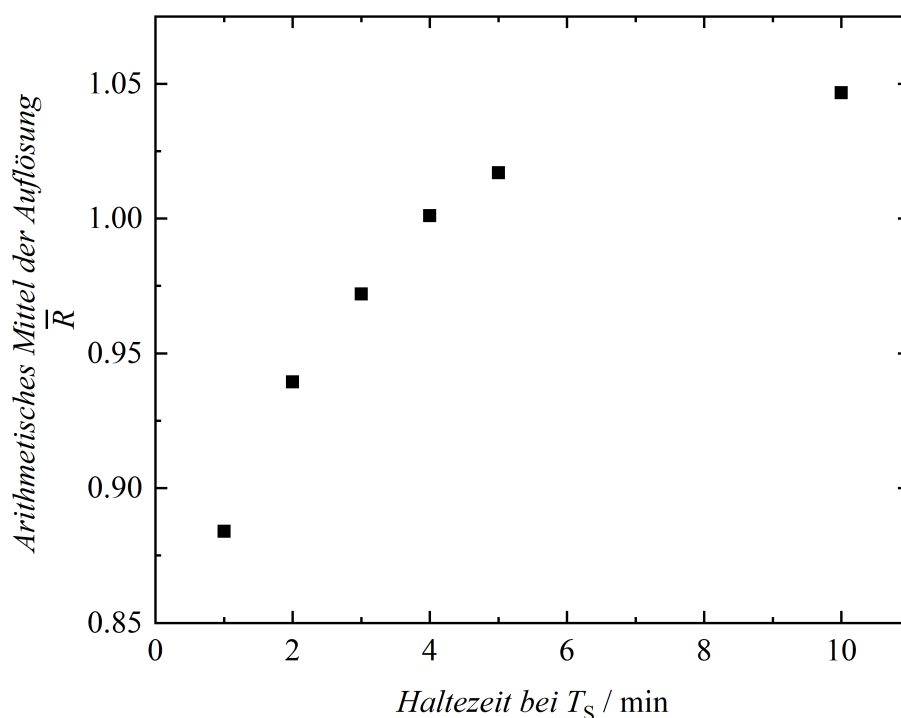


Abbildung 43: Zusammenhang zwischen dem arithmetischen Mittel der Auflösung \bar{R} der einzelnen SSA-Peaks einer Messung und der Haltezeit bei den Annealingtemperaturen T_s .

In Abbildung 43 ist das arithmetische Mittel der Auflösungen \bar{R} der einzelnen Peaks einer SSA-Messung gegen die Haltezeit bei den verschiedenen Annealingtemperaturen aufgetragen. Eine Mittelung über alle Auflösungen aller Peaks einer SSA-Messung ist sinnvoll, da so bestimmt werden kann, ob sich die Auflösung der gesamten SSA-Kurve verbessert und nicht nur die Auflösung einzelner Peaks. Es wird deutlich, dass mit Erhöhung der Haltezeiten bei den Annealingtemperaturen sich die Auflösung der SSA-Kurven und somit die Peaktrennung signifikant verbessert. Dieses lässt sich wie folgt erklären: Wenn die Haltezeiten bei den Annealingtemperaturen zu kurz sind, können nicht alle Polymerketten, welche zu dieser Lamellenfraktion beitragen könnten, an der Bildung dieser Lamellenfraktion teilnehmen. Dieses liegt an der nicht ausreichenden Zeit zur Diffusion der Polymerketten, um in die Lamelle

eingebaut zu werden. Daraus folgt, dass bei zu geringer Haltezeit bei den Annealingtemperaturen die Peaks breiter und daher die Trennung der Peaks schlechter wird.

Abbildung 43 zeigt, in Bezug auf die SSA-Methodenentwicklung verbessert sich das arithmetische Mittel der Auflösungen \bar{R} im Bereich von 1 bis 5 min sehr stark, während im Bereich von 5 bis 10 min nur noch eine geringfügige Verbesserung der Auflösungen \bar{R} gefunden wurde. Jedoch würde eine SSA-Messung mit 10 min Haltezeit bei den verschiedenen Annealingtemperaturen die Messzeit um weitere 40 min erhöhen, daher wurde im weiteren Teil dieser Arbeit mit dem Kompromiss einer 5 minütigen Haltezeit gearbeitet.

5.2.1.9 Tiefsttemperatur (T_{Cool})

Im Rahmen der Bachelor Arbeit von Q. Xie [161] zeigte sich, dass die Peakflächen bei T_{Cool} größer -40 °C stark schwanken. Jedoch war in der Bachelor Arbeit von Q. Xie [161] die SSA-Untersuchungsmethode und die Auswertung der Daten mit der STARE und OPUS Software noch nicht vollständig optimiert. Beim Kühlen eines Polymers unterhalb seiner Glasübergangstemperatur erstarrt das Polymer vollständig, die Kristallisation sollte somit abgeschlossen sein. Falls die Tiefsttemperatur der SSA-Zyklen T_{Cool} zu hoch gewählt wird und somit die Probe nicht vollständig kristallisiert, wird ein Teil des nicht fraktionierten Polymers nicht richtig abgebildet, da nur zuvor kristallisiertes Polymer im letzten SSA-Schritt sichtbar wird.

Zur Sicherheit, dass die Proben bei T_{Cool} vollständig kristallisiert sind, wurde daher im Rahmen der vorliegenden Arbeit bei allen SSA-Methoden bis zur Glasübergangstemperatur ($T_g = -40\text{ °C}$ [8]) von PVDF gekühlt. Unter Verwendung der für PVDF Homopolymer optimierten Messungs- und Auswertungsmethode scheint sich ebenfalls ein T_{Cool} größer -40 °C zur Analyse von PVDF Homopolymer zu eignen, was die Untersuchungszeit von zukünftigen SSA-Untersuchungen reduzieren würde. Die spezifischen Schmelzenthalpien und ihr Fehler der Peakflächen sind für den Peak mit der größten Abweichung über die Messungen in Abbildung 44 dargestellt. Die Größe des Fehlers ergibt sich aus der vom Hersteller tolerierten Abweichung beim Kalibrieren von $\pm 3.5\%$ und dem Fehler der multiplen Kurvenanpassung. Es wird deutlich, dass die gemessenen spezifischen Schmelzenthalpien bei Variation von T_{Cool} im Bereich -80 bis 40 °C nur sehr geringfügig schwanken. Eine etwas größere Abweichung der spezifischen Schmelzenthalpie zeigt sich bei einem T_{Cool} von 80 °C . Da jedoch alle Fehlerbalken überlappen, können die bestimmten spezifischen Schmelzenthalpien im Rahmen

der Fehlerbetrachtung identisch sein und nur auf Messfehlern und den Fehlern bei der Auswertung beruhen. Bei der Untersuchung von PVDF Homopolymer könnte also in Zukunft auch mit einem T_{Cool} von 40 °C gearbeitet werden.

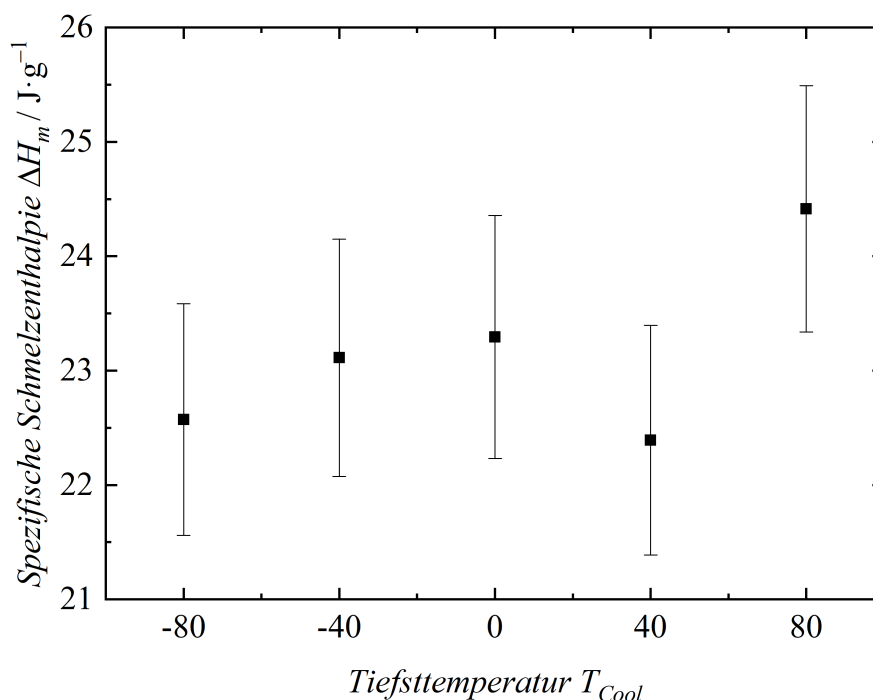


Abbildung 44: Spezifische Schmelzenthalpie ΔH_m und ihre Fehler des größten Peaks nach SSA-Behandlung bei verschiedenen T_{Cool}

5.2.1.10 Zusammenfassung der SSA-Methodenentwicklung für PVDF

Tabelle 14 gibt eine Übersicht der für die Analyse von PVDF optimierten SSA-Methodenparameter. Es konnte eine sehr robuste SSA-Methode entwickelt werden, um PVDF Proben zu untersuchen und PVDF erfolgreich zu fraktionieren. Die optimierte SSA-Methode ist tolerant gegenüber einem breiten Bereich an Einwaagen von 3 bis 15 mg und lässt sich daher praktisch leicht durchführen. Ein Nachteil ist jedoch, dass eine Messung 7 Stunden und 26 Minuten dauert. Eventuell kann die Methode durch eine Erhöhung von T_{Cool} oder durch eine Erhöhung der Heiz- und Kühlgeschwindigkeit auf 20 °C·min⁻¹ noch weiter verkürzt werden, dieses könnte jedoch die sehr gute Toleranz gegen den breiten Bereich der Probeneinwaagen verschlechtern. Eine Zeitoptimierung sollte möglichst mit dem am langsamsten kristallisierenden Polymer, welches vermessen werden soll, durchgeführt werden. Um dieses am langsamsten kristallisierende Polymer zu identifizieren, eignen sich Standard-DSC-Versuche wie in Abschnitt 5.1.1.5 gezeigt.

Tabelle 14: Übersicht der für PVDF optimierten SSA-Methodenparameter

Optimierte SSA-Methodenparameter	
Starttemperatur	200 °C
Tiefsttemperatur T_{Cool}	−40 °C
erste Annealingtemperatur $T_{\text{S},1}$	je nach Polymerprobe
Fraktionierungsfenster ΔT_{S}	5 °C
Anzahl der Zyklen	8
Heiz- und Kühlgeschwindigkeit	10 °C·min ^{−1}
Probengewicht	3 bis 15 mg
Haltezeiten	5 min

5.2.2 Übersicht der Ergebnisse der SSA-Experimente

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse, welche mit der optimierten SSA-Methode erhalten wurden, dargestellt werden. Es soll gezeigt werden, wie mittels SN-Versuchen die Abhängigkeit der Kristallisationskeimdichte von $T_{\text{S},1}$ relativ zueinander bestimmt werden kann. Des Weiteren sollen in diesem Abschnitt verschiedene PVDF Blockcopolymere auf ihre Mikrophasenseparation in der Schmelze mit Hilfe der SSA untersucht werden. Anschließend soll die kristalline Phase von PVDF Homopolymer nach SSA-Behandlung untersucht werden, um zu überprüfen, ob sich die verschiedenen kristallinen Phasen von PVDF Homopolymer mittels SSA-Behandlung fraktionieren lassen. Ebenso soll im Folgenden die Lamellendicke von PVDF mittels SSA und der Gibbs-Thomson-Gleichung bestimmt werden. Zum Schluss soll eine Untersuchung von PVDF Homopolymer auf Defekte und Verzweigungen mittels SSA erfolgen.

5.2.2.1 Abhängigkeit der Kristallisationskeimdichte von der Annealingtemperatur ($T_{\text{S},1}$)

Da bei der SSA gezielt homogene Kristallisationskeime der Polymerketten in der Probe erzeugt werden, ist ebenfalls interessant zu untersuchen, wie sich die homogene Kristallisationskeimmenge mit $T_{\text{S},1}$ verändert. Die Kristallisationskeimdichte gibt die Menge an homogenen und heterogenen Keimen in der Probe wieder. Zur Untersuchung des Anstiegs der homogenen Kristallisationskeimdichte in Abhängigkeit von der Reduzierung von $T_{\text{S},1}$ wird eine PVDF Homopolymerprobe mehrfach bei verschiedenen $T_{\text{S},1}$ mit Hilfe von SN-Experimenten untersucht. Durch das mehrfache Untersuchen ein und derselben Probe kann

davon ausgegangen werden, dass die heterogene Keimanzahl über die Untersuchung ungefähr konstant ist. Durch diese in diesem Abschnitt vorgestellte Untersuchung kann die Kristallisationskeimdichte jedoch nur relativ betrachtet werden.

Die Position der zweiten Kristallisationstemperatur $T_{C,2}$ korreliert mit der Kristallisationskeimdichte in einer Probe. Je höher die Kristallisationskeimdichte, umso weiter ist $T_{C,2}$ zu höheren Temperaturen verschoben. Diese Verschiebung des Kristallisationspeaks wurde bereits von anderen Wissenschaftlern [149, 162, 163] bei der Zugabe von Keimbildnern bei Polymeren beobachtet, was zu einer Erhöhung der Anzahl der heterogenen Keime in der Probe führt. Dieses wird dadurch erklärt, dass Keimbildner die freie Keimbildungsenergie reduzieren, was zu perfekteren kristallinen Lamellen führt [149]. Durch die Zugabe von Keimbildnern sind in der Industrie, durch die schnellere Keimbildung, kürzere Produktionszyklen möglich [163].

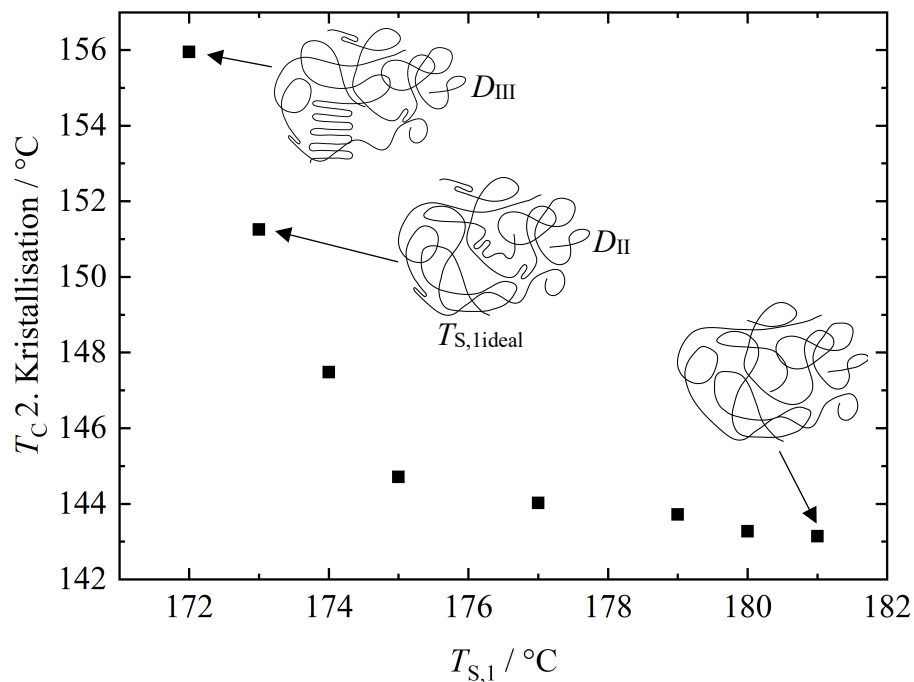


Abbildung 45: Verschiebung der zweiten Kristallisationstemperatur $T_{C,2}$ zu höheren Temperaturen in Abhängigkeit von der Annealingtemperatur $T_{S,1}$ der SN-Experimente.

Die Verschiebung von $T_{C,2}$ zu höheren Temperaturen mit steigender Keimdichte wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls für PVDF beobachtet. Die Ergebnisse finden sich in Abbildung 45. In Abbildung 45 ist $T_{C,2}$ gegen die Annealingtemperatur $T_{S,1}$ aufgetragen. Es wird deutlich, dass sich $T_{C,2}$ mit abnehmendem $T_{S,1}$ zu höheren Temperaturen verschiebt, dieses konnte auch von Müller et al. [102] für Polypropylen beobachtet werden. Diese Verschiebung lässt sich

durch eine vermehrte homogene Keimbildung durch die Polymerketten bei Annealingtemperaturen nahe von $T_{S,1ideal}$ erklären. Die Anzahl der heterogenen Keime sollte in allen Messungen etwa konstant und somit unabhängig von $T_{S,1}$ sein, da bei den SN-Untersuchungen dieses Abschnitts der selbe Tiegel mit Probe mehrfach untersucht wurde. Für das in diesem Abschnitt untersuchte PVDF Homopolymer liegt $T_{S,1ideal}$ bei 172 °C, das heißt, dass das PVDF Homopolymer bei dieser Temperatur die maximale Anzahl an Kristallisationskeimen enthält, aber gleichzeitig noch keine kristallinen Lamellen ausbildet. Mit Erhöhung von $T_{S,1}$ bilden sich diese homogenen Keime auf Grund der erhöhten Kettenbewegung wieder zurück, so reduziert sich die Keimdichte der Probe. Bei einem $T_{S,1}$ von 172 °C wird Lamellenbildung zusätzlich zu der erhöhten Keimzahl beobachtet. Die Lamellenbildung lässt sich an dem Auftreten eines zusätzlichen Peaks in der zweiten AHK erkennen, was in Abbildung 39 in Abschnitt 5.2.1.4 für die gleichen Messungen dargestellt ist.

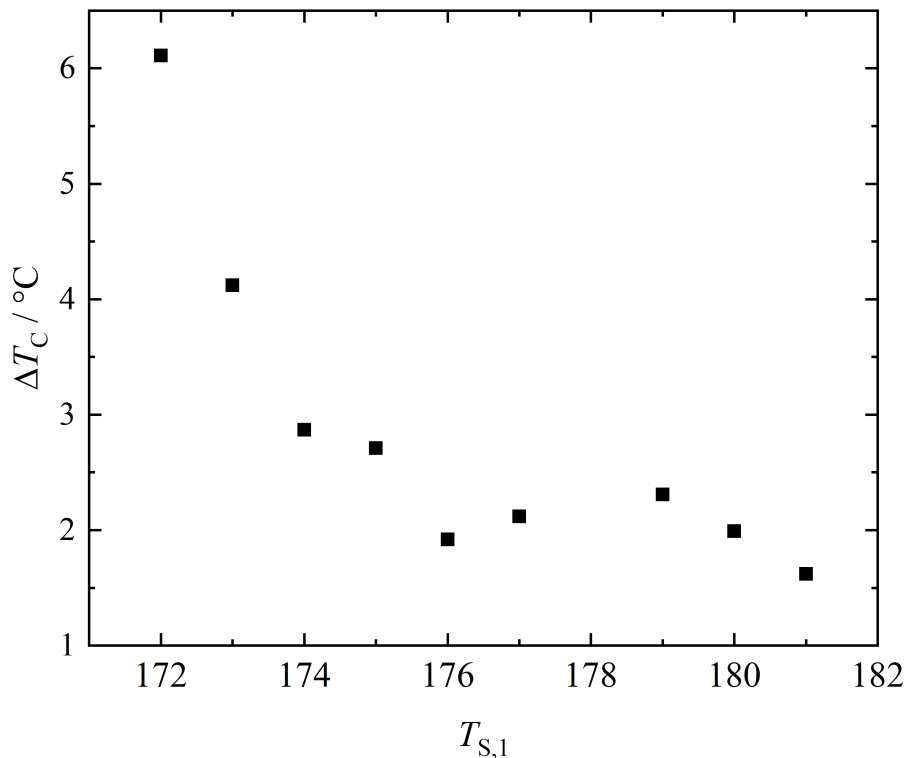


Abbildung 46: Auftragung der Breite des Kristallisationspeaks ΔT_C gegen die Annealingtemperatur $T_{S,1}$ verschiedener SN-Experimente

Die Gesamtkristallisationsgeschwindigkeit der Messungen kann durch die Bestimmung der Breite des Kristallisationspeaks ΔT_C relativ zueinander betrachtet werden. Dieses wurde zuvor für verschiedene PVDF Blockcopolymere und Blends in Abschnitt 5.1.1.5 dargestellt. Abbildung 46 zeigt den Zusammenhang von $T_{S,1}$ der SN-Experimente und ΔT_C . ΔT_C nimmt mit steigendem $T_{S,1}$ ab. Je geringer ΔT_C , desto schneller ist die Gesamtkristallisations-

geschwindigkeit, die sich aus der Keimbildungsgeschwindigkeit und der Kristallwachstumsgeschwindigkeit zusammensetzt. Die Keimbildungsgeschwindigkeit für homogene Keime nimmt im Bereich zwischen der Glasübergangstemperatur und sogar über die Schmelztemperatur hinaus mit steigender Temperatur stetig ab, während die Diffusion der Polymerketten mit steigender Temperatur ab der Glasübergangstemperatur stetig zunimmt. Eine ausreichend schnelle Diffusion der Polymerketten zu den wachsenden kristallinen Lamellen ist eine Grundvoraussetzung für eine schnelle Kristallwachstumsgeschwindigkeit. Somit ergibt sich eine maximale Gesamtkristallisationsgeschwindigkeit bei einer optimalen Kombination aus der Keimbildungsgeschwindigkeit und der Kristallwachstumsgeschwindigkeit.

In Bezug auf die Gesamtkristallisationsgeschwindigkeit (Abbildung 46) wurde bei der SSA-Untersuchung in der vorliegenden Arbeit eine Besonderheit festgestellt. Denn bei Betrachtung der Tendenz der Gesamtkristallisationsgeschwindigkeit der SN-Versuche zeigt sich, dass gerade die Proben mit den vielen homogenen Keimen der Polymerketten (bei einem $T_{S,1}$ von 172 bis 174 °C) eine besonders niedrige Gesamtkristallisationsgeschwindigkeit (großes ΔT_C) aufweisen. Gleichzeitig ist auch die Temperatur des PVDFs beim Einsetzen der Kristallisation erhöht, was ebenfalls zu einer erhöhten Diffusion der Polymerketten und somit zu einem zügigen Kristallwachstum führen sollte. Man würde vermuten, dass wenn bereits viele Keime in der Probe sind und auch eine erhöhte Diffusion der Ketten vorliegt, dass eine sehr schnelle Gesamtkristallisationsgeschwindigkeit erreicht werden müsste. Es scheint also bei der SSA einen zusätzlichen Faktor zu geben, welcher trotz hoher Keimzahl und schneller Diffusion die Kristallisation verzögert. Dieser vermeintliche Widerspruch soll im Folgenden genauer erläutert werden.

Abbildung 45 zeigt, dass die Kristallisation des PVDFs durch das Halten bei $T_{S,1}$ nahe dem $T_{S,ideal}$ verhältnismäßig früh beginnt, z. B. bei 173 °C ($T_{S,ideal}$) wird bereits das Maximum des Kristallisationspeaks bei 150.3 °C detektiert. Dieses frühe Kristallisieren wird mit einer erhöhten Keimanzahl in der Probe in Verbindung gebracht. Die erhöhte Keimanzahl um $T_{S,ideal}$, welche bei der SSA beobachtet werden kann, lässt sich dadurch erklären, dass das PVDF bereits bei dieser erhöhten Temperatur in der Lage wäre, für den Start der Kristallisation ausreichend große Keime zu bilden, jedoch ist hierfür das Halten bei $T_{S,1}$ essentiell. Durch das Halten bei $T_{S,1}$ bekommen die homogenen Keime der Polymerketten zusätzlich Zeit, um die zur Kristallisation nötige kritische Größe zu überschreiten, und zwar schon sehr viel früher (bei höheren Temperaturen) als dieses unter den Bedingungen der Standard-DSC möglich wäre.

Beim Start der Kristallisation des PVDFs mittels SSA nehmen erstmal nur die perfekteren Polymerketten teil, welche längere kristallisierbare Sequenzen d. h. weniger Defekte und Verzweigungen und dadurch eine höhere Schmelztemperatur haben. Die Energie bzw. die Temperatur der schlechteren Polymerketten ist zum Zeitpunkt des Starts der Kristallisation noch zu hoch, um sich zueinander anzuordnen. So verbreitert sich der Kristallisationspeak durch das etwas spätere Einsetzen der Kristallisation der schlechter kristallisierbaren Polymerketten. Dieser Effekt wird auch gezielt bei der SSA eingesetzt, um die Polymerketten zu fraktionieren.

5.2.2.2 Analyse der Mikrophasenstruktur von verschiedenen PVDF Blockcopolymeren mittels SSA

Zur Untersuchung von Blockcopolymeren auf Mikrophasen muss zunächst entschieden werden, bei welchem $T_{S,ideal}$ eine Reihe von Polymeren analysiert werden soll. Jedes Blockcopolymer hat seine eigene $T_{S,ideal}$, bei der sich die meisten Kristallisationskeime in der Probe befinden, aber sich jedoch noch keine Lamellen ausgebildet haben. Bei der Untersuchung der Schmelztemperatur von PVDF/PMMA und PVDF/PS Blockcopolymeren in Abbildung 20 und Abbildung 24 in Abschnitt 5.1.1.3 zeigt sich, dass die Schmelztemperatur, also die Temperatur, bei der die meisten Polymerlamellen schmelzen mit der Menge an amorphem Polymer abnimmt. Somit ist davon auszugehen, dass auch $T_{S,ideal}$ der Blockcopolymeren je nach Zusammensetzung der Blöcke variiert. Es gibt drei verschiedene Möglichkeiten eine Reihe an Polymeren mit verschiedenen $T_{S,ideal}$ mit einander zu vergleichen. Diese sind alle Polymere erstens bei ihren jeweiligen $T_{S,ideal}$, zweitens bei dem niedrigsten $T_{S,ideal}$ der Polymere der Reihe oder drittens bei dem höchsten $T_{S,ideal}$ der Polymere der Reihe zu untersuchen. Alle drei Methoden zur Untersuchung einer Reihe an Proben sollen im Folgenden in Bezug auf die Analyse von Blockcopolymeren diskutiert werden.

Alle Blockcopolymeren einer Reihe bei ihrem jeweiligen $T_{S,ideal}$ zu messen, hat den großen Vorteil, dass sich alle Blockcopolymeren ungefähr im gleichen Zustand befinden. Alle Blockcopolymeren befinden sich so in der zweiten Domäne (D_{II}) und weisen die meisten homogenen Kristallisationskeime, jedoch noch keine gleichzeitige Ausbildung von kristallinen Lamellen, auf. Somit wird eine besonders hohe Vergleichbarkeit der Proben untereinander gewährleistet und es können auch geringe Unterschiede analysiert werden. Diese Art der Untersuchung wurde in der Literatur auch schon bereits zur Analyse der Verteilung von Kurzkettenverzweigungen bei Copolymeren von Ethylen und α -Olefinen [164] und anderen

Systemen [154] erfolgreich eingesetzt. Für jedes Polymer wird so jedoch ein eigenes SSA-Temperaturprogramm benötigt.

Untersucht man eine Polymerreihe mit nur einem SSA-Temperaturprogramm, welches die niedrigste $T_{S,ideal}$ der Blockcopolymere der Reihe verwendet, so kann es passieren, dass nur ein Blockcopolymer bei seinem $T_{S,ideal}$ gemessen wird. Die anderen Blockcopolymere werden dann nicht vollständig im ersten Annealingschritt aufgeschmolzen und somit enthalten diese beim Halten bei $T_{S,1}$ bereits Lamellen. In Abbildung 35 in Abschnitt 5.2.1.3 wird das Problem des Messens mittels SSA unterhalb der $T_{S,ideal}$ für PVDF Homopolymer besonders gut deutlich. Es zeigt sich, dass je weiter das PVDF Homopolymer von $T_{S,ideal}$ entfernt gemessen wird, desto mehr Polymer wird nicht richtig aufgeschmolzen und somit der SSA-Behandlung entzogen. Die Untersuchung einer Blockcopolymerreihe bei dem niedrigsten $T_{S,ideal}$ der Reihe ist daher nicht sinnvoll.

Bei der Untersuchung von verschiedenen Blockcopolymeren mit nur einem SSA-Temperaturprogramm, welches das höchste $T_{S,ideal}$ der Reihe verwendet, tritt jedoch das Problem auf, dass sich nicht alle Blockcopolymere im gleichen Zustand befinden. Je weiter ein Blockcopolymer über seinem eigentlichen $T_{S,ideal}$ gemessen wird, desto weniger homogene Keime enthält es. Jedoch wird in der Literatur [103] zur Analyse der Mikrophase von PE-*b*-PS Blockcopolymeren erfolgreich mit einer SSA-Methode gearbeitet, welche als erste Annealingtemperatur das höchste $T_{S,ideal}$ der verschiedenen Blockcopolymere der Reihe verwendet. Diese Art der Analyse wird auch von Müller et al. [102] zur Analyse von Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren empfohlen. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit für die Analyse der Mikrophasen eine SSA-Methode gewählt, die auf dem höchsten $T_{S,ideal}$ der Reihe basiert.

Eine grundsätzliche Voraussetzung für die Mikrophasenseparation in der Schmelze ist eine hohe Unverträglichkeit der Blöcke und eine ausreichende Blocklänge. Die zuvor in der Schmelze gebildete Mikrophasenseparation kann jedoch beim Kristallisieren wieder zerstört werden [96]. In der vorliegenden Arbeit wurden zwei verschiedene PVDF Blockcopolymer Systeme auf ihre Mikrophasenseparation in der Schmelze mittels SSA untersucht. Diese Systeme sind PVDF/PS und PVDF/P4VP.

Das System PVDF/PMMA eignet sich hingegen nicht zur Untersuchung auf Mikrophasenseparation. Auf Grund der Wasserstoffbrücken der Carbonylgruppe des PMMA mit den $-CH_2$ Gruppen des PVDFs und den Dipol-Dipol Wechselwirkungen der $-CH_2$ Gruppe

des PMMAs mit den $-CF_2$ Gruppen des PVDFs zeigt das System PVDF/PMMA sehr starke intermolekulare Wechselwirkungen [13, 55, 122]. Auf Grund dieser starken intermolekularen Wechselwirkungen handelt es sich bei PVDF/PMMA um ein verträgliches System. Dieses spiegelt sich auch in einem negativen Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter von -0.7 bis -0.01 [55, 120, 146] wider. Nach der Theorie von Rosedale et al. [98] sollte χN bei PVDF/PMMA immer negativ bleiben und damit nicht größer als der zur Mikrophasenseparation benötigte Grenzwert von 10.5 werden. Auf Grund der fehlenden Unverträglichkeit der Blöcke sollten bei PVDF/PMMA Blockcopolymere keine Mikrophasenseparation in der Schmelze mit scharfen Grenzflächen und dadurch keine speziellen morphologischen Strukturen, wie z.B. Kugeln, auftreten. Daher war das System PVDF/PMMA für die Untersuchung uninteressant.

Bei dem Aufbau eines Blockcopolymers von PVDF und PS handelt es sich um ein weniger gut verträgliches Blockcopolymer. Dieses wird auch an einem Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter von $\chi_{PVDF/PS} = 0.021$ deutlich [145]. Prinzipiell sollte Mikrophasenseparation bei PVDF/PS Blockcopolymeren, ab einer Kettenlänge N von 500 auftreten können, d. h. ab einer Anzahl von insgesamt 500 Monomereinheiten von VDF und Styrol kann Mikrophasenseparation auftreten. Um immer oberhalb der mindestnotwendigen 500 Monomereinheiten zu sein, wurde zur Synthese der Blockcopolymere ein I-PVDF-I Makroinitiator mit einer Kettenlänge N von 959 (M_n : $61429 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ausgewählt.

Die in der Schmelze auftretende Mikrophasenseparation von PVDF/PS Blockcopolymeren, trotz ausreichend unverträglichen Blöcken und gleichzeitig ausreichend langen Polymerketten, kann durch die anschließende Kristallisation wieder zerstört werden. Um die Chance der Erhaltung der Mikrophasenseparation auch nach der Kristallisation aus der Schmelze zu erhöhen, wurde beim zweiten System für den anderen Block ein Monomer gewählt, dessen Homopolymer eine höhere Glasübergangstemperatur aufweist als die Kristallisationstemperatur von PVDF [96]. Diese Wahl ist dadurch zu erklären, dass bei einer höheren Glasübergangstemperatur des amorphen Blocks im Vergleich zur Kristallisationstemperatur von PVDF zuerst das amorphe Polymer fest wird und somit als Template für das anschließend kristallisierende PVDF dient. Somit kann die Mikrophasenseparation der Schmelze auch beim Kristallisieren erhalten bleiben. Da die in dieser Arbeit untersuchten PVDF Homopolymere eine relativ hohe Kristallisationstemperatur von 128 bis $133 \text{ }^\circ\text{C}$ aufweisen und das zweite Polymer gleichzeitig eine möglichst hohe Unverträglichkeit zur PVDF aufweisen sollte, ist die Auswahl sehr eingeschränkt. So fiel die

Wahl auf Poly-4-Vinylpyridin (P4VP) mit einer Glasübergangstemperatur von $T_g = 140\text{ °C}$ [165].

In Tabelle 15 und Tabelle 16 ist das molare Verhältnis $n(X)/n(VDF)$, die Kristallinität und das mit Hilfe von SN-Versuchen ermittelte $T_{S,ideal}$ der PVDF/PS und PVDF/P4VP Blockcopolymeren dargestellt. $T_{S,ideal}$ wurde nach dem in Abschnitt 5.2.1.4 vorgestellten SN-Verfahren für jedes mittels SSA untersuchte Blockcopolymer und das PVDF Homopolymer bestimmt. Das molare Verhältnis der synthetisierten Blockcopolymeren $n(X)/n(VDF)$ wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ nach Gleichung 8 und Gleichung 9 bestimmt. Anschließend wurde der Massenanteil ω in Gew.-%(X) der verschiedenen Monomeren in den PVDF/PX Blockcopolymeren und der Volumenanteil $\varphi(X)$ nach Gleichung 24 berechnet. Die Kristallinität wurde mit Hilfe der DSC aus der Schmelzenthalpie nach Gleichung 10 bestimmt.

Nach Lorenzo et al. [152] erkennt man Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren bei SSA-Untersuchungen mittels DSC an einer Umverteilung der Flächenanteile der Fraktionen. Dabei nehmen die Fraktionen bei höheren Temperaturen stetig ab, während die Fraktionen bei niedrigeren Temperaturen stetig zunehmen. Dieses wird auf eine Behinderung der Diffusion der Polymerketten, welche in den Mikrophasen fixiert sind, zurückgeführt.

Es ist festzuhalten, dass es sich bei den hier untersuchten Blockcopolymeren synthesebedingt um eine Mischung von verschiedenen Multiblockcopolymeren und Homopolymeren handelt.

PVDF/PS Blockcopolymeren

Für Mikrophasenseparation in der Schmelze müssen zwei Bedingungen erfüllt werden. Als Bedingungen findet sich eine ausreichende Unverträglichkeit der beiden Blöcke und eine ausreichende Länge der beiden Blöcke. Beides sollte für das hier untersuchte PVDF/PS System erfüllt sein. Nach der Theorie zur Mikrophasenseparation in der Schmelze könnte also bei PVDF/PS Blockcopolymeren Mikrophasenseparation auftreten. Um dieses zu untersuchen, wurden verschiedene PVDF/PS Blockcopolymeren ausgehend von dem gleichen Makroinitiator I-PVDF-I (P35 , N : 959 und M_n : $61429\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) mittels freier radikalischer Polymerisation synthetisiert. Eine Übersicht der mittels SSA untersuchten Blockcopolymeren ist in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: Übersicht der mittels SSA untersuchten PVDF/PS Blockcopolymere; Molares Verhältnis $n(S)/n(VDF)$, Massenanteil ω_S , Volumenanteil $\varphi(S)$, Kristallinität X_C , ideale erste Annealingtemperatur $T_{S,ideal}$

PVDF/PS Blockcopolymere				
$n(S)/n(VDF)$	ω_S / Gew.-%(S)	$\varphi(S)$	X_C / %	$T_{S,ideal}$ / °C
0.00	0.00	0.00	45.6	169/170
0.18	22.60	0.33	30.3	165
0.40	39.35	0.52	22.2	164
0.55	47.11	0.60	19.0	166
0.73	54.38	0.67	15.7	166
0.74	54.69	0.67	15.4	166
0.97	61.09	0.73	12.1	165
1.02	62.39	0.74	12.2	165

Abbildung 47 zeigt ein paar beispielhafte SSA-Kurvenverläufe der untersuchten PVDF/PS Blockcopolymere. Die dargestellten SSA-Kurvenverläufe wurden auf den höchsten Peak normiert, da sich die gemessene spezifische Schmelzenthalpie für die untersuchten PVDF/PS Blockcopolymere mit steigendem Anteil an PS verringert. Die auf Grund des Volumenanteils theoretisch möglichen mikrophasenseparierten Morphologien nach Tabelle 2 sind ebenfalls dargestellt. Es zeigt sich bei der Untersuchung der PVDF/PS Blockcopolymere etwas Unerwartetes, denn anstatt der bei 8 SSA-Zyklen zu erwartenden 7 Fraktionen treten 8 Fraktionen auf. Ein Auftreten von gleicher Zyklenzahl wie Fraktionsanzahl wird einer zu niedrigen ersten Annealingtemperatur $T_{S,1}$ zugeordnet. Diese kann jedoch hier nicht der Fall sein, da alle hier gezeigten PVDF/PS Blockcopolymere bei dem höchsten $T_{S,ideal}$ der gesamten Reihe untersucht wurden. Vermutlich findet eine Aufspaltung der 7. Fraktion, auf Grund von noch vorhandenem PVDF und PS Homopolymer zu Fraktion 7 und 8 statt. Für diese Vermutung spricht auch der starke antikorrelierte Verlauf der prozentualen Anteile der Flächen der 6. und 7. plus 8. Fraktion in Abbildung 48.

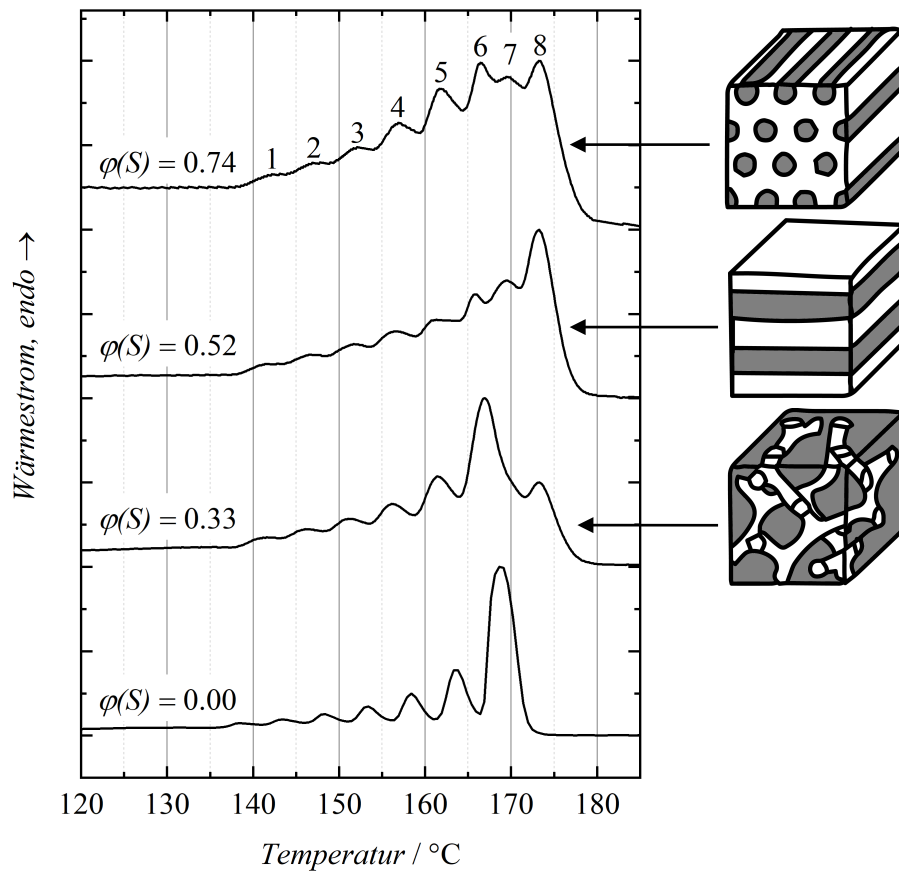


Abbildung 47: Beispiele der SSA-Verläufe der untersuchten PVDF/PS Blockcopolymere mit ihren theoretischen Mikrophasenstrukturen [14] (PVDF in grau und PS in weiß). Alle Proben wurden bei einem $T_{S,1}$ von 170 °C untersucht und auf ihren größten Peak normiert.

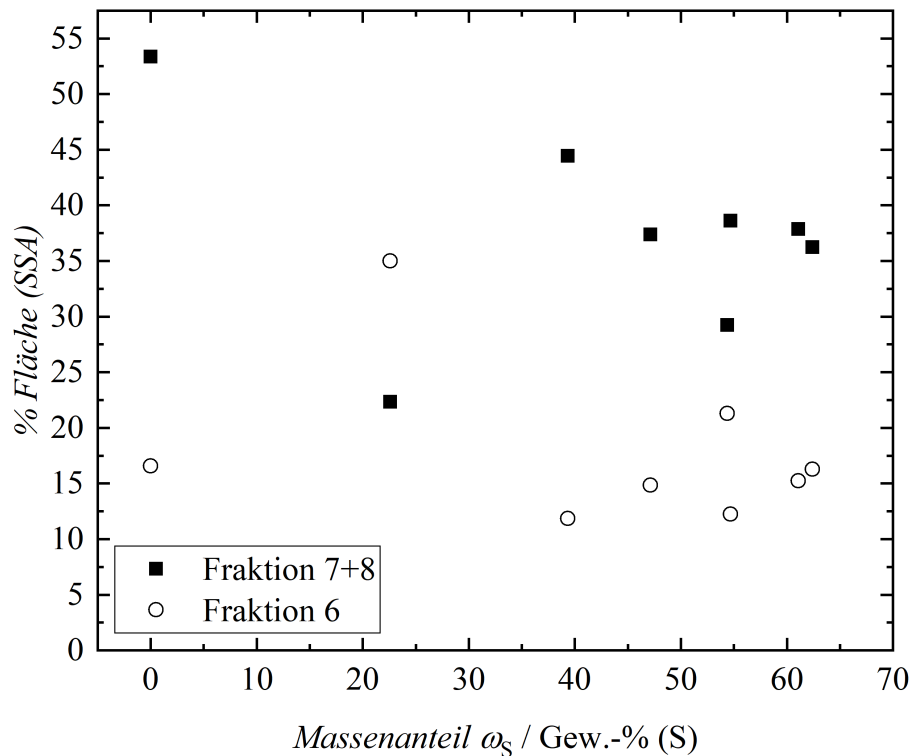


Abbildung 48: Prozentuale Flächen von Fraktion 6 und der Summe aus Fraktion 7 und 8 der untersuchten PVDF/PS Blockcopolymere.

Bei der Untersuchung des Auftretens von Mikrophasenseparation bei PE-*b*-PS Diblockcopolymeren mittels SSA [152] wird die Fraktion bei der höchsten Temperatur und die mittlere Fraktion mit dem größten Anstieg der Fläche dargestellt. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten PVDF/PS Blockcopolymere ist dieses Fraktion 5 und Fraktion 7+8, diese werden in Abbildung 49 gezeigt. Fraktion 5 steigt tendenziell mit dem Massenanteil von PS im Blockcopolymer an. Jedoch nimmt Fraktion 7+8 nicht, wie durch die Literatur [152] erwartet, stetig ab. Diese schwankende Abnahme und die auf zwei Peaks aufgeteilte Fraktion bei der höchsten Temperatur (Fraktion 7 und 8), könnten durch die Zerstörung der Mikrophasenseparation bei der Kristallisation zurückzuführen sein. Diese Verläufe von Fraktion 7+8 und Fraktion 5 können jedoch erste Hinweise auf Mikrophasenseparation von PVDF/PS Blockcopolymeren geben. Denn die gezeigten Tendenzen der Peakflächen können nicht durch Verzweigungen oder Defekte des PVDF verursacht werden, da zur Synthese aller Blockcopolymere der gleiche Makroinitiator I-PVDF-I verwendet wurde.

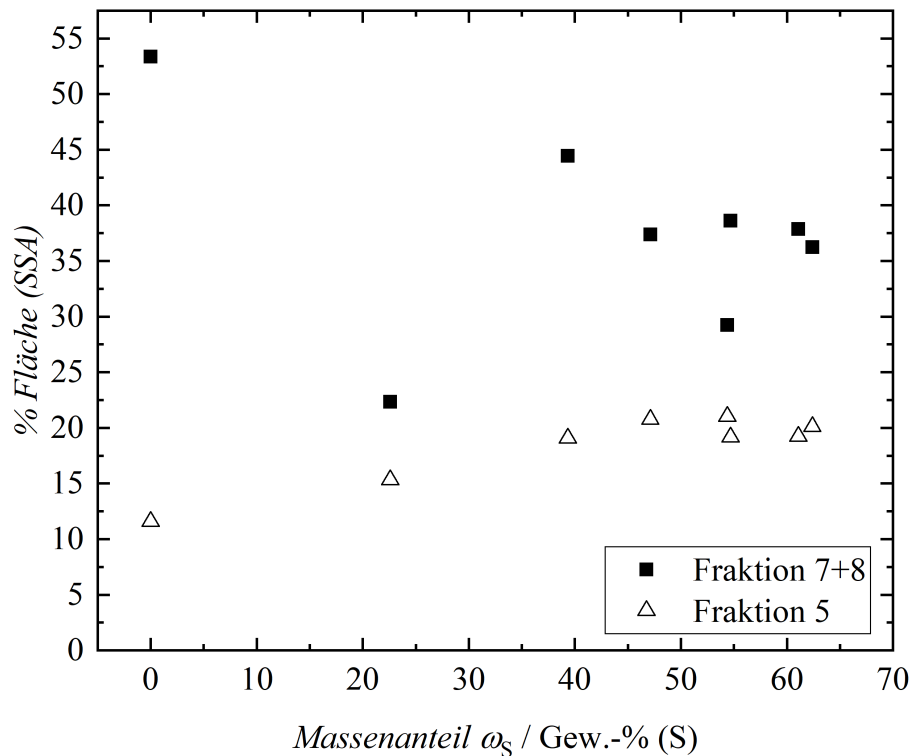


Abbildung 49: Prozentsualer Anteil der Fraktion 5 und der Summe von Fraktion 7 und 8 an der gesamten SSA-Peakfläche der untersuchten PVDF/PS Blockcopolymer.

PVDF/P4VP Blockcopolymer

Bei der Untersuchung der PVDF/PS Blockcopolymer mittels SSA zeigten sich erste Hinweise auf Mikrophasenseparation nach der Methode von Lorenzo et al. [152]. Es ist möglich, dass die Ergebnisse bei der Untersuchung der PVDF/PS Blockcopolymer nicht ganz eindeutig sind, da die Mikrophasenseparation in der Schmelze bei der Kristallisation zerstört werden kann. Bei einem Blockcopolymer, welches aus einem amorphen Polymer aufgebaut ist, dessen Glasübergangstemperatur größer ist als die Kristallisationstemperatur des teilkristallinen Polymers, ist bekannt, dass eher die Mikrophasenseparation erhalten bleibt [96]. PVDF/P4VP Blockcopolymer würden diese Voraussetzung erfüllen, daher werden in diesem Abschnitt PVDF/P4VP Blockcopolymer untersucht.

Bei der Herstellung der PVDF/P4VP Blockcopolymer musste von der Standardherstellungsmethode für Blockcopolymer in dieser Arbeit abgewichen werden, da die hergestellten PVDF/P4VP Blockcopolymer sich nicht in MeOH mit $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl ausfällen ließen. Dieses lässt sich dadurch erklären, dass P4VP Homopolymer in MeOH löslich ist. Die

hier untersuchten PVDF/P4VP Blockcopolymere wurden mittels Fällung in 37%iger HCl gewonnen und anschließend mit MeOH gewaschen. Die erhaltenen Blockcopolymere wurden getrocknet und nach dem Trocknen mittels SSA untersucht. $n(4VP)/n(VDF)$ konnte nicht von allen Blockcopolymeren direkt mittels $^1\text{H-NMR}$ in DMF- d_7 bestimmt werden, da sich die PVDF/P4VP Blockcopolymere mit zunehmender Menge an P4VP immer schlechter lösen ließen. Es konnten jedoch $n(4VP)/n(VDF)$ der drei in DMF- d_7 nicht löslichen PVDF/P4VP Blockcopolymere mittels ihrer Kristallinität und ihrer Schmelztemperatur abgeschätzt werden. Die betroffenen PVDF/P4VP Blockcopolymere wurden mit einem Stern* markiert. Das genaue Vorgehen des Approximierens befindet sich in Abschnitt 4.2.5.

Tabelle 16: Übersicht der mittels SSA untersuchten PVDF/P4VP Blockcopolymere; Molares Verhältnis $n(S)/n(VDF)$, Massenanteil ω_{4VP} , Volumenanteil $\phi(S)$, Kristallinität X_C , ideale erste Annealingtemperatur $T_{S,ideal}$

PVDF/P4VP Blockcopolymere				
$n(4VP)/n(VDF)$	$\omega_{4VP} / \text{Gew.}\% (4VP)$	$\phi(4VP)$	$X_C / \%$	$T_{S,ideal} / ^\circ\text{C}$
0.00	0.00	0.00	45.6	169/170
0.01	2.03	0.03	43.9	167
0.03	4.14	0.06	42.8	165
0.03	4.32	0.07	43.9	167
0.05	7.22	0.11	32.5	167
0.06	8.85	0.13	33.6	165
0.09*	12.75	0.18	23.9	169
0.12*	16.80	0.24	14.0	165
0.16*	21.22	0.29	2.5	164

In Abbildung 50 sind exemplarisch einige SSA-Kurvenverläufe der in dieser Arbeit untersuchten PVDF/P4VP Blockcopolymere und die ihrem Volumenanteil $\phi(4VP)$ entsprechenden theoretischen morphologischen Strukturen nach Tabelle 2 gezeigt. Theoretisch sollten sich kubisch raumzentrierte Kugeln, hexagonal angeordnete Zylinder und Gyroide als morphologische Strukturen der Mikrophasenseparation ausbilden. Bei einem Volumenanteil $\phi(4VP)$ von 0.03 sollte jedoch der P4VP Block noch nicht lang genug sein, um Mikrophasenseparation zu zeigen. Jedoch zeigt sich auch hier bereits ein im Vergleich zum PVDF Homopolymer veränderter Kurvenverlauf. Es wäre ein sehr ähnlicher Kurvenverlauf bei

der ungeordneten Schmelze, wie beim PVDF Homopolymer zu erwarten gewesen. Dieser Unterschied könnte auf Reste von PVDF Homopolymer im Blockcopolymer zurückzuführen sein, welcher bei einem Volumenanteil $\phi(4VP)$ von 0.03 noch relativ hoch sein kann.

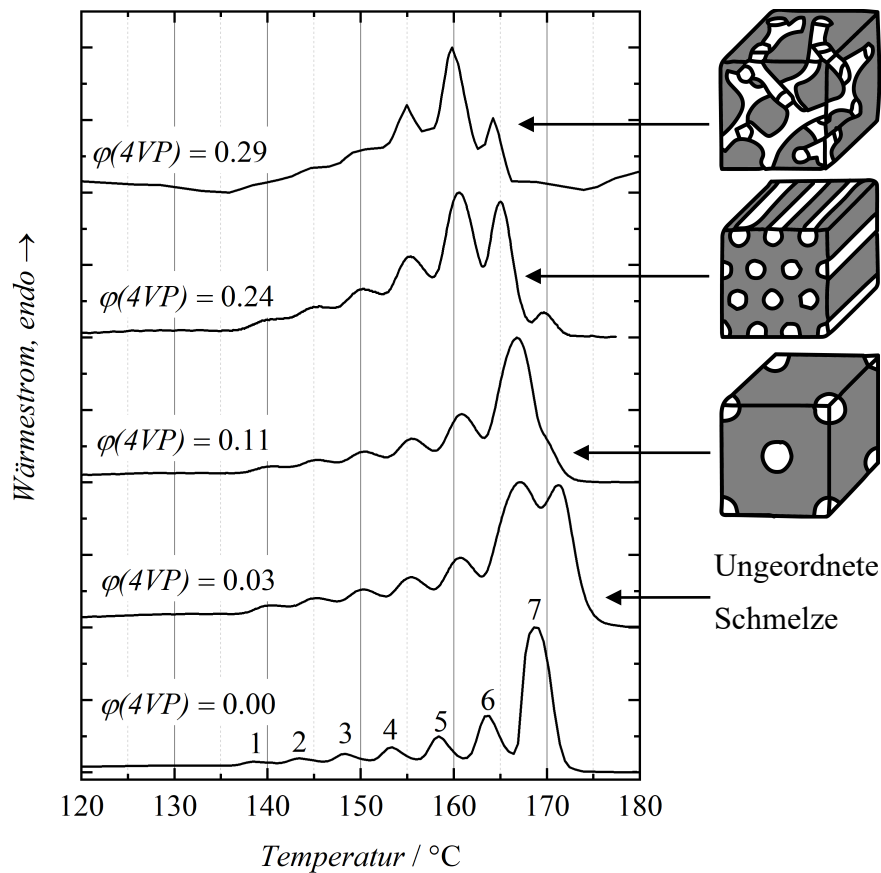


Abbildung 50: Beispiele der SSA-Verläufe der untersuchten PVDF/P4VP Blockcopolymere mit ihren theoretischen Mikrophasenstrukturen [14] (PVDF in grau und P4VP in weiß). Alle Proben wurden bei einem $T_{S,1}$ von 169 °C untersucht und auf ihren größten Peak normiert.

Trägt man in Abbildung 51 analog zu der Untersuchung von PVDF/PS Blockcopolymeren den prozentualen Anteil der Fraktion 6 und 7 in Bezug auf die gesamte SSA-Peakfläche gegen den prozentualen Massenanteil auf, so erhält man wiederum einen stark antikorrelierenden Verlauf bis 7.22 Gew.-%(4VP), d. h. die Fläche von Fraktion 6 steigt auf Kosten von Fraktion 7. Ab 7.22 Gew.-%(4VP) beginnt auch Fraktion 6 abzunehmen, während Fraktion 5 zunimmt. Es wird deutlich, dass tendenziell die Peakflächen nur umverteilt werden.

Die Erklärung von Lorenzo et al. [152] wird auf dieses System übertragen. Die Verringerung des Anteils der dickeren Lamellen bei höheren Temperaturen (erst Peak 7, dann Peak 6) geschieht auf Grund der Diffusionshemmung durch den bereits erstarrten amorphen Block. Die

Diffusionshemmung sollte stärker bei mikrophasenseparierten Blockcopolymeren sein. Für die dickste Lamelle bei der höchsten Temperatur müssen sich die perfektesten Ketten treffen, diese sind jedoch bereits durch den amorphen Block in den Mikrophasen fixiert. Je kleiner dann die Mikrophase des PVDFs, desto stärker sollten die PVDF Ketten in ihrer Kristallisation eingeschränkt sein. Dies resultiert in einer Verringerung der Fläche der Peaks bei höheren Temperaturen zugunsten der Fläche von Peaks bei niedrigeren Temperaturen.

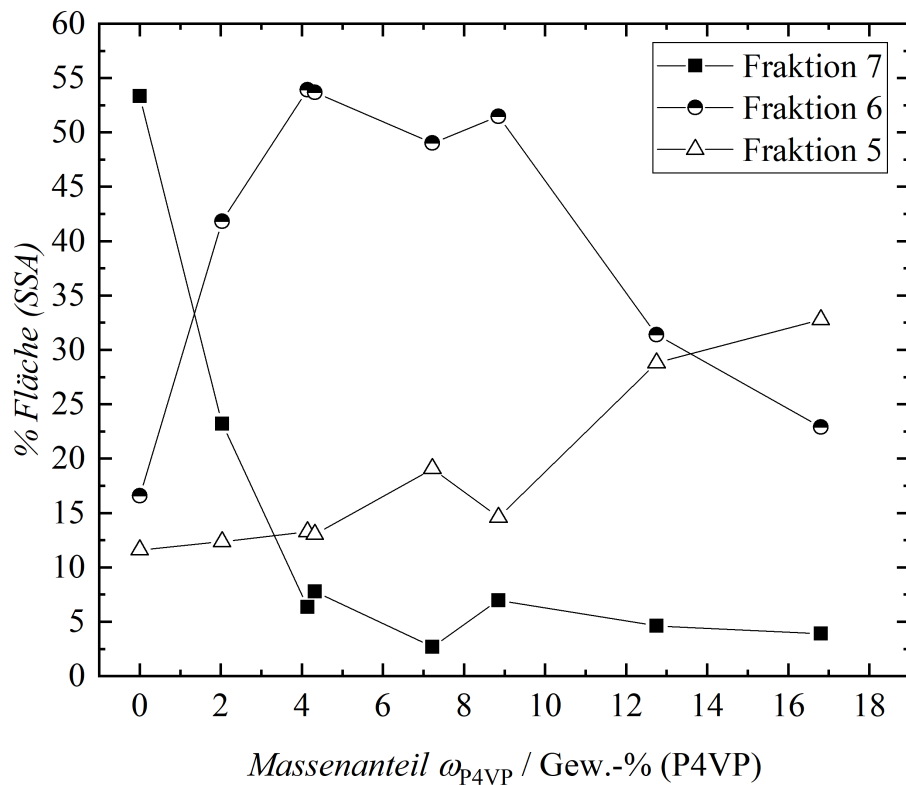


Abbildung 51: Prozentualer Anteil der Fraktion 7, 6 und 5 in Bezug auf die gesamte SSA-Peakfläche der untersuchten PVDF/P4VP Blockcopolymeren.

Die Ergebnisse für das System PVDF/P4VP sind nach Lorenzo et al. [152] ein Nachweis von Mikrophasenseparation mittels SSA.

Problematik von PVDF Homopolymer oberhalb von $T_{S,ideal}$

Um eine Reihe an verschiedenen Blockcopolymeren auf Mikrophasenseparation zu untersuchen, wird im Rahmen dieser Arbeit nach Empfehlungen von Lorenzo et al. [152] und Müller et al. [102] mit nur einem SSA-Temperaturprogramm für die gesamte Reihe gearbeitet, obwohl viele der hier untersuchten Blockcopolymeren ein zum höchsten $T_{S,ideal}$ abweichendes $T_{S,ideal}$ aufweisen. Bereits in Abbildung 35 in Abschnitt 5.2.1.3 wurde gezeigt, dass es beim Untersuchen von PVDF Homopolymer unterhalb von $T_{S,ideal}$ zu einer deutlichen Veränderung

der Verläufe der SSA-Kurven kommt. Zur Bestimmung der Mikrophasenseparation wurde mit dem höchsten $T_{S,ideal}$ der Reihe gearbeitet und somit wurden viele der Blockcopolymere oberhalb ihres $T_{S,ideal}$ gemessen. Es soll in diesem Abschnitt überprüft werden, wie sich der Kurvenverlauf von PVDF Homopolymer verändert, wenn PVDF Homopolymer oberhalb seiner $T_{S,ideal}$ gemessen wird.

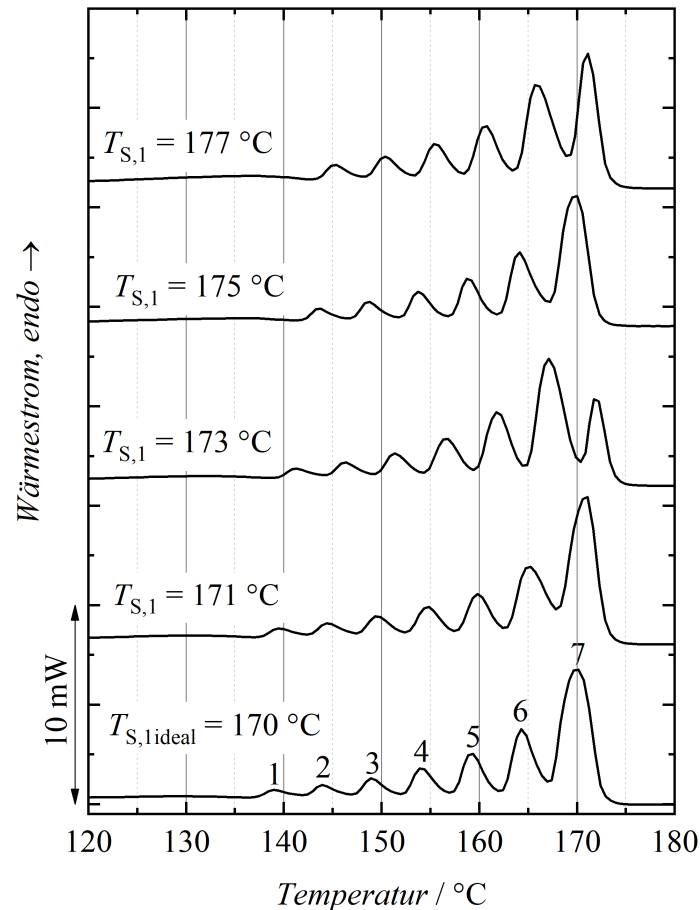


Abbildung 52: SSA-Kurvenverläufe von PVDF Homopolymer beim Messen oberhalb von $T_{S,ideal}$

In Abbildung 52 sind die SSA-Kurvenverläufe von PVDF Homopolymer, welche bei verschiedenen Anheißtemperaturen oberhalb von $T_{S,ideal}$ gemessen wurden, dargestellt. Das hier untersuchte PVDF Homopolymer hat ein mittels SN-Experimenten bestimmtes $T_{S,ideal}$ von 170 °C. In Abbildung 52 zeigt sich, dass sich der Kurvenverlauf von PVDF Homopolymer durch das Messen oberhalb von $T_{S,ideal}$ stark verändert. Zuerst verschieben sich die Peaks der einzelnen Fraktionen zu höheren Temperaturen, gleichzeitig beginnt die Fläche des Peaks bei der höchsten Temperatur abzunehmen, während die Fläche des benachbarten Peaks zunimmt.

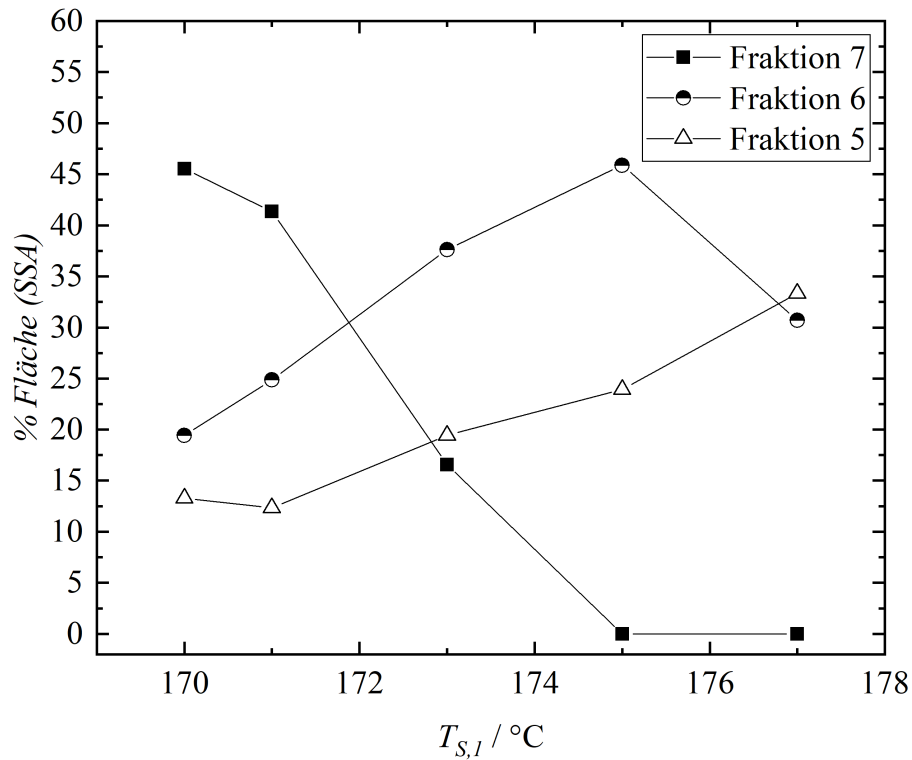


Abbildung 53: Prozentualer Anteil der Fraktion 7, 6 und 5 in Bezug auf die gesamte SSA-Peakfläche von PVDF Homopolymer beim Messen oberhalb von $T_{S,ideal}$

Die Zu- und Abnahmen der Peakflächen der einzelnen Fraktionen werden besonders in Abbildung 53 deutlich. Bei einem $T_{S,1}$ von 175 °C ist nun der Punkt erreicht bei dem quasi der erste Zyklus des SSA-Temperaturprogramms im Vergleich zur Messung bei $T_{S,ideal}$ von 170 °C ausgelassen wird bzw. dieser Zyklus keinen Einfluss mehr auf die kristallinen Lamellen hat. Dieses zeigt sich an der Reduktion der erhaltenen SSA-Fractionen von 7 auf 6 Peaks. Diese Peakreduktion um eine Fraktion lässt sich dadurch erklären, dass dieser erste SSA-Zyklus genau um das Fraktionierungsfenster der Methode verschoben gemessen wird. Besonders ist jedoch, dass die Peakmaxima aller Peaks sich nach der Reduktion von einer Fraktion bei $T_{S,1}$ von 175 °C wieder auf der gleichen Position wie bei $T_{S,ideal}$ gemessen befinden und nur der SSA-Peak bei der niedrigsten Temperatur verschwindet, in dem er in den nicht fraktionierten Rest übergeht. Dieser Effekt des wieder Zurückgehens der Peakmaxima zu ihren Ausgangspositionen konnte jedoch so nicht bei den Untersuchungen zur Mikrophasenseparation beobachtet werden. Denn die mikrophasenseparierten Blockcopolymere sind dauerhaft diffusionsgehemmt. Dieses könnte auch der feine Unterschied zwischen dem Effekt der Mikrophasenseparation und dem Messen einer Probe oberhalb ihres $T_{S,ideal}$ sein.

Es wird allgemein jedoch durch das Messen von PVDF Homopolymer oberhalb von seinem $T_{S,ideal}$ ein sehr ähnlicher Verlauf der Peakflächen der einzelnen Fraktionen erhalten, welcher als Indikator nach Lorenzo et al. [152] zur Mikrophasenseparation dient. Es treten beim Betrachten der prozentualen Auftragungen der untersuchten PVDF/P4VP Blockcopolymere (Abbildung 51), die gleichen Indikatoren wie beim Messen oberhalb von $T_{S,ideal}$ bei PVDF Homopolymer auf (Abbildung 53). Die Idee von Lorenzo et al. [152] eine ganze Reihe an Blockcopolymeren bei dem höchsten $T_{S,ideal}$ zu messen, basiert darauf, dass das PVDF Homopolymer in Defektmenge, Kettenlänge und Verzweigungen gleich dem PVDF Homopolymerblock des Blockcopolymer sein sollte und daher die gleiche Lamellendicke sowohl als Homopolymer als auch als Blockcopolymer bilden können sollte. Dieses ist jedoch auf Grund einer Behinderung durch den zweiten Block bei der Diffusion nicht mehr gegeben, was nach Lorenzo et al. [152] einen Hinweis auf Mikrophasenseparation ist. Untersucht wurden hier immer ein Homopolymer der Länge X und Blockcopolymere der Länge X+Y. Jedoch wurde bei den Untersuchungen nicht berücksichtigt, dass auch Blockcopolymere des Aufbaus X+Y allgemein durch ihre längere Kettenlänge im Vergleich zum Homopolymer (Länge X) diffusionsgehemmter sind. Wie stark dieser Einfluss jedoch ist, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht abgeschätzt werden. Auch wird bei der Idee von Lorenzo et al. [152] nicht der in dieser Arbeit genauer erläuterte Effekt des Messens oberhalb von $T_{S,ideal}$ berücksichtigt. Jedoch konnte in dieser Arbeit ein feiner Unterschied zwischen dem Effekt der Mikrophasenseparation und dem Messen oberhalb von $T_{S,ideal}$ gefunden werden. Hierbei handelt es sich um eine Rückverschiebung der Peakmaxima der Fraktionen auf die gleiche Position wie beim Messen bei $T_{S,ideal}$. Es ist zu erwarten, dass es sich bei den bei der Mikrophasenseparation beobachteten Effekten, um eine Überlagerung des Effekts der Mikrophasenseparation und dem Messen oberhalb von $T_{S,ideal}$ handelt. Daher sollte die SSA nicht das einzige Instrument der Untersuchung von Mikrophasenseparation sein, sondern noch durch z. B. eine Analyse mittels eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) ergänzt werden.

5.2.2.3 Bestimmung der kristallinen Phase von PVDF Homopolymer nach SSA

Um die kristallinen Phasen des PVDFs nach der SSA-Behandlung zu bestimmen, wurden die Proben anschließend mittels FTIR-PAS analysiert. In diesem Abschnitt soll überprüft werden, ob sich mittels SSA die einzelnen kristallinen Phasen fraktionieren lassen.

In der Literatur finden sich drei verschiedene Erklärungen zum Auftreten von bimodalen Schmelzpeaks des PVDFs. Zum einen werden die bimodalen Schmelzpeaks auf Schmelz-, Rekristallisation und erneute Schmelzprozesse [132] zurückgeführt.

Zum anderen wird das Auftreten von bimodalen Schmelzpeaks des PVDFs bei DSC-Untersuchungen in der Literatur [136–138] auch mit dem gleichzeitigen Auftreten von verschiedenen kristallinen Phasen des PVDFs nebeneinander in einer Probe erklärt. Zu dieser Theorie passend findet man in der Literatur unterschiedliche Schmelztemperaturen für die unterschiedlichen kristallinen Phasen [9, 60, 136, 151]. Der dritte Erklärungsansatz für das Auftreten von bimodalen Schmelzpeaks des PVDFs ist das Vorliegen von unterschiedlich dicken PVDF Lamellen in einer Probe [139–141]. Grundsätzlich schließen sich diese Erklärungsansätze nicht aus, denn die unterschiedlich dicken PVDF Lamellen können ebenfalls auch von unterschiedlicher kristalliner Phase sein.

Bei SSA-Experimenten wird durch ein Temperaturprogramm gezielt die kristalline Lamellenverteilung der gesamten Probe in mehrere einheitlichere Lamellenverteilungen fraktioniert. Dieses wird in diesem Abschnitt gezielt genutzt, um die Frage zu klären, ob multimodale Schmelzpeaks des PVDFs auch ein Hinweis auf nebeneinander auftretende unterschiedliche kristalline Phasen sind. Hierfür werden fraktionierte Lamellen gezielt aufgebaut und anschließend mittels FTIR-PAS auf ihre kristallinen Phasen untersucht. Die Anzahl der SSA-Zyklen wird mit jeder Messung gesteigert und für die Untersuchung der kristallinen Phase nicht wieder aufgeschmolzen. Der Verlauf der SSA-Kurven mit vollständigem Aufschmelzen findet sich in Abbildung 41 in Abschnitt 5.2.1.6. Durch die Steigerung der SSA-Fraktionsanzahl in jedem Schritt und der anschließenden Analyse mittels FTIR-PAS sollten, wenn jede Fraktion eine unterschiedliche kristalline Phase aufweist, sich die Verhältnisse der kristallinen Phasen innerhalb dieser Reihe verändern.

Die Spektren der FTIR-PAS-Analyse der kristallinen Phasen der mittels SSA gebildeten Fraktionen werden exemplarisch für 7 SSA-Fraktionen in Abbildung 54 und Abbildung 55 dargestellt. Der besseren Übersicht werden γ -Phase und β -Phase getrennt voneinander in zwei verschiedenen Abbildungen dargestellt, da sowohl die γ -Phase als auch die β -Phase des PVDFs bei einer Wellenzahl von 840 cm^{-1} eine Schwingung zeigt. In Abbildung 54 sind die typischen Schwingungen der γ -Phase und in Abbildung 55 die typischen Schwingungen der α -Phase und β -Phase von PVDF markiert.

Zuerst sollte überprüft werden, ob sich signifikante Mengen an γ -Phase bei der Kristallisation aus der Schmelze mittels SSA gebildet haben. Auf Grund des sehr ähnlichen Aufbaus der β - und γ -Phase zeigen diese einige sehr ähnliche Schwingungen im IR-Spektrum. Daher wurden alle FTIR-PAS-Spektren auf die Schwingungen hin untersucht, welche allein der γ -Phase zugeordnet werden. Als Beispiel ist das FTIR-PAS-Spektrum mit sieben zuvor aufgebauten SSA-Fractionen in Abbildung 54 gezeigt. Es zeigt sich, dass höchstens vernachlässigbare Mengen an γ -Phase in der Probe vorhanden sind, da keine signifikanten Peaks zu erkennen sind. Für eine noch bessere Unterscheidung von β - und γ -Phase wäre eine XRD-Untersuchung notwendig.

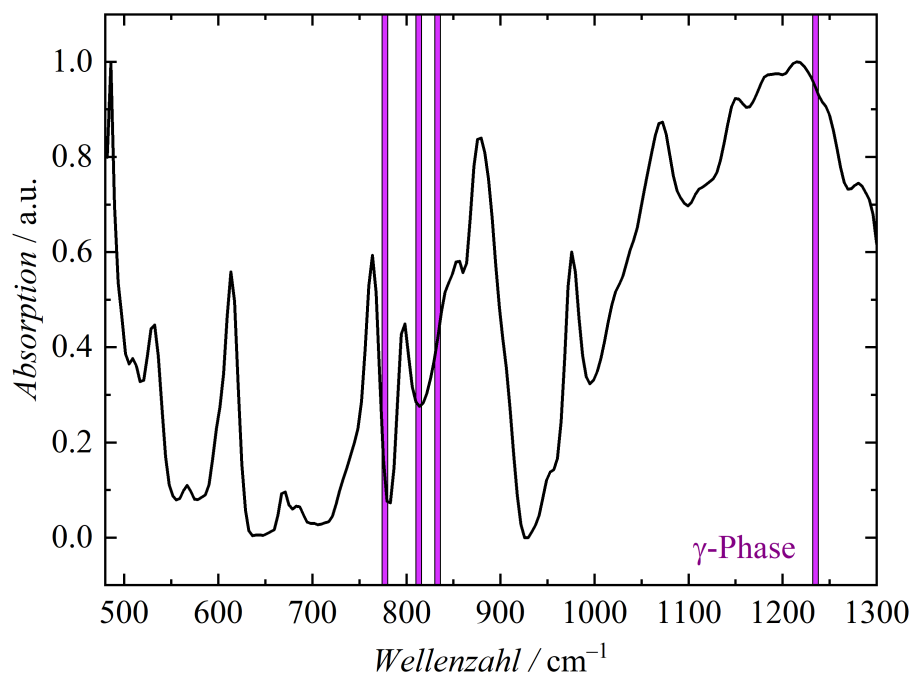


Abbildung 54: Exemplarisches FTIR-PAS-Spektrum eines PVDF Homopolymers nach Fraktionierung mittels SSA nach 8 SSA-Zyklen; Untersuchung auf γ -Phase.

Abbildung 55 zeigt ein exemplarisches FTIR-PAS-Spektrum der kristallinen Phasen nach der Kristallisation aus der Schmelze mittels SSA. Hierfür wurden 8 SSA-Zyklen benutzt um 7 Fraktionen zu kristallisieren. Es zeigt sich, dass ein Gemisch aus α -Phase und β -Phase nach der Kristallisation aus der Schmelze durch die SSA entsteht, jedoch mit dominierender α -Phase. Alle weiteren Spektren befinden sich im Anhang, in Abbildung 80 bis Abbildung 87.

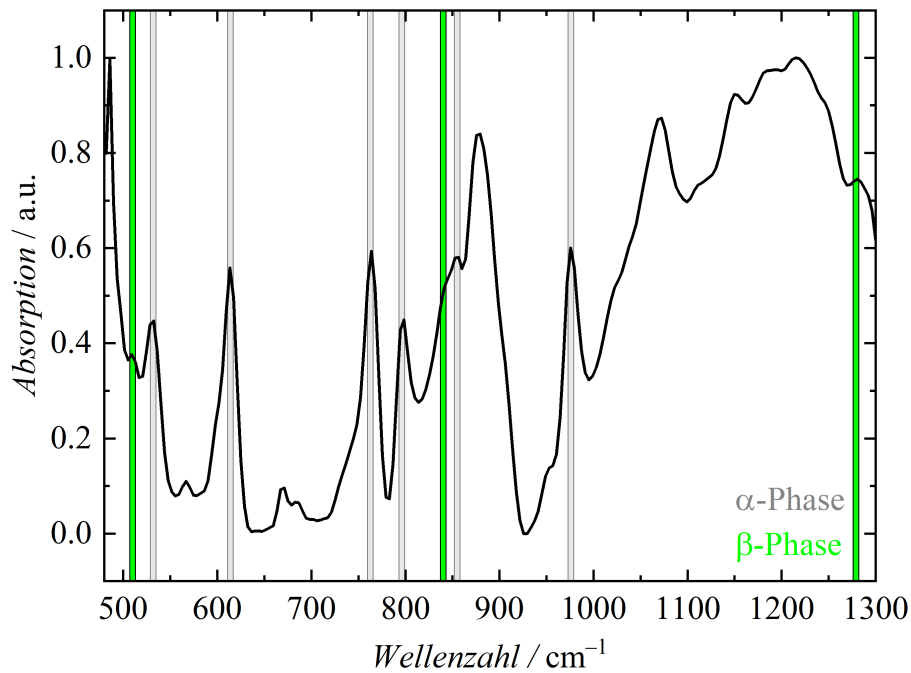


Abbildung 55: Exemplarisches FTIR-PAS-Spektrum eines PVDF Homopolymers nach Fraktionierung mittels SSA nach 8 SSA-Zyklen; Untersuchung auf α - und β -Phase.

Da sich höchstens vernachlässigbare Mengen an γ -Phase in den Proben dieses Abschnitts befinden, kann der Anteil der α -Phase und β -Phase nach Gleichung 1 quantifiziert werden. Die Ergebnisse der Quantifizierung der FTIR-PAS-Untersuchungen der PVDF Homopolymerproben mit unterschiedlicher Zyklenanzahl finden sich in Abbildung 56. Zum Vergleich wurde die Abbildung 56 auch um eine Kristallisation aus der Schmelze ohne SSA-Behandlung erweitert, diese ist als gestrichelte Linie dargestellt, hierbei handelt es sich um eine Standard-DSC. Es ist zu beachten, dass die durch die SSA-Behandlung aufgebauten Fraktionen nicht einzeln mit FTIR-PAS untersucht werden können, so werden z. B. bei 3 SSA-Zyklen 2 Fraktionen aufgebaut und diese 2 Fraktionen können nur zusammen mit FTIR-PAS auf ihre kristalline Phase untersucht werden.

Nach dem Aufbau der unterschiedlichen Anzahl an Fraktionen durch die SSA-Behandlung und der anschließenden Analyse der so entstehenden kristallinen Phasen des PVDFs mittels FTIR-PAS, wird für 1 bis 3 Fraktionen eine stetig steigende Menge an β -Phase erhalten. Der größte β -Phasenanteil aller in diesem Abschnitt untersuchten Proben wird bei 4 SSA-Zyklen bzw. 3 gebildeten Fraktionen gefunden. Für die Proben, welche mit 5 bis 8 SSA-Zyklen (4 bis 7 SSA-Fraktionen) behandelt wurden, werden ähnliche β - und α -Phasenanteile gefunden, jedoch im Vergleich zu 2 bis 4 SSA-Zyklen (1 bis 3 SSA-Fraktionen) deutlich geringere β -Phasenanteile.

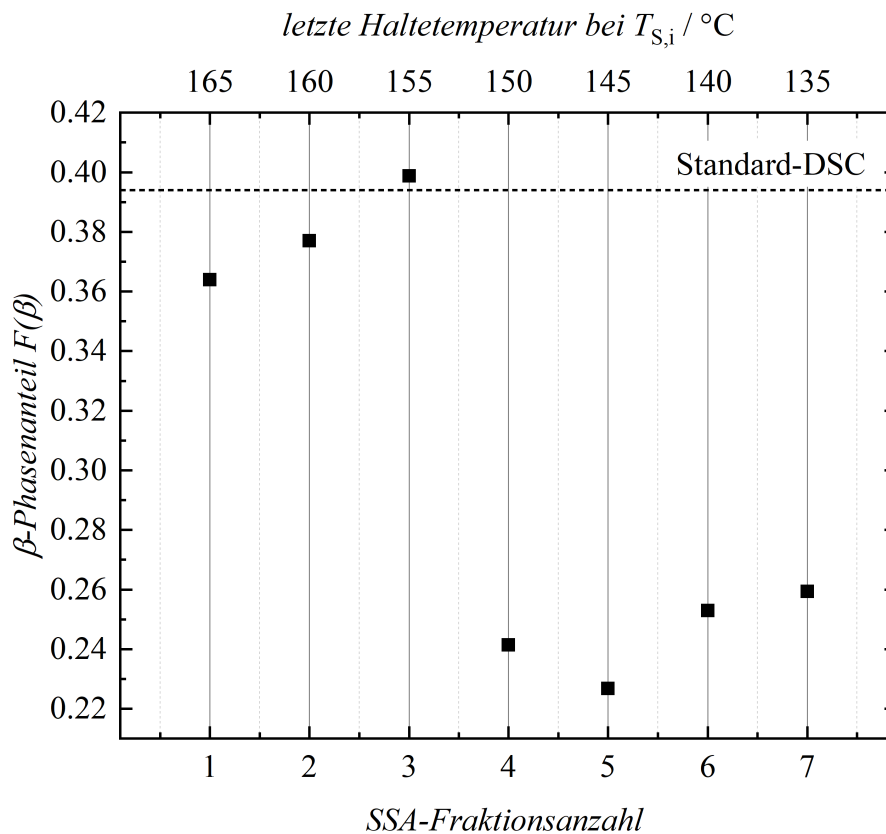


Abbildung 56: Darstellung des β -Phasenanteils $F(\beta)$ gegen die SSA-Fraktionsanzahl; gestrichelte Linie entspricht der Standard-DSC

Die Ausbildung der β -Phase der einzelnen Fraktionen scheint von der zugehörigen Annealingtemperatur $T_{S,i}$ der SSA-Behandlung abhängig zu sein. Bei hohen $T_{S,i}$ bildet sich nach den Beobachtungen in Abbildung 56 mehr β -Phase. Bei niedrigeren $T_{S,i}$ bildet sich dann bevorzugt die α -Phase aus. Bei Ma et al. [53] findet sich die Vermutung, dass β -phasiges PVDF eine höhere Schmelztemperatur aufweist als α -phasiges PVDF. Dieses passt zu den Ergebnissen in Abbildung 56, da auch hier mehr β -Phase bei höheren Temperaturen gebildet wurde als bei den niedrigeren Temperaturen. Es ist möglich, dass zur Bildung von β -Phase aus der Schmelze perfektere Ketten (bzw. Ketten mit längeren kristallisierbaren Sequenzen mit möglichst wenig Defekten und Verzweigungen) nötig sind als zur Bildung der α -Phase, welche durch die SSA-Behandlung fraktioniert werden. Bei Gregorio et al. [60, 151] und Martins et al. [9] findet man jedoch, dass sich α - und β -Phase nicht auf Grund ihrer Schmelztemperaturen unterscheiden lassen.

Insgesamt werden durch die SSA-Behandlung keine SSA-Fractionen mit nur einer kristallinen Phase erhalten, α - und β -Phase verteilen sich auf alle Fraktionen, somit ist die SSA nur zu einer teilweisen Fraktionierung der kristallinen Phasen des PVDF in der Lage. Allgemein werden

geringere β -Phasenanteile nach der SSA-Behandlung gefunden als bei der Kristallisation aus der Schmelze mittels Standard-DSC. Die α -Phase ist in allen hier untersuchten Proben die dominierende Phase. Jedoch zeigt sich, dass die 3 SSA-Fractionen, welche bei höheren Temperaturen gebildet werden, deutlich mehr β -Phase aufweisen als die 4 SSA-Fractionen, welche bei niedrigeren Temperaturen gebildet werden. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass mittels SSA eine teilweise Auftrennung der α - und β -Phase möglich ist.

5.2.2.4 Berechnung der Lamellendicke der mittels SSA gewonnenen Fraktionen

Allgemein sind Polymerlamellen etwa 5 bis 50 nm dick und 1 bis 25 μm lang [166]. Bei der Kristallisation von semikristallinen Polymeren bilden sich alternierende Schichten von kristallinen Lamellen und amorphen Schichten aus, dieses ist in Abbildung 57 schematisch dargestellt. Eine kristalline Lamelle der Dicke l_c und eine amorphe Schicht der Dicke l_a bilden dabei die sogenannte Langperiode L .

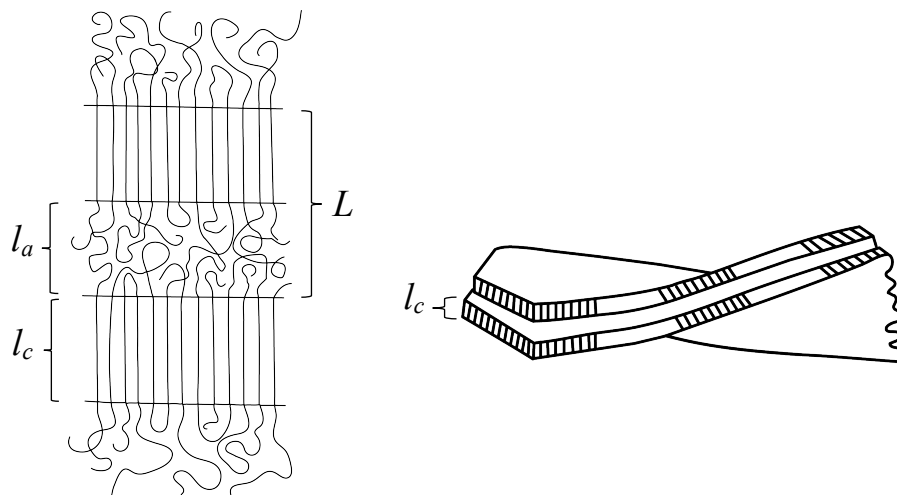


Abbildung 57: Schematische Darstellung der kristallinen Lamellendicke l_c . In Anlehnung an T. Yamatoto [89].

Aus der Schmelztemperatur einer SSA-Fraktion kann mit Hilfe der Gibbs-Thomson-Gleichung die mittlere kristalline Lamellendicke dieser SSA-Fraktion bestimmt werden. Gleichung 19 zeigt die Gibbs-Thomson-Gleichung, T_m ist die Schmelztemperatur der Lamelle, $T_{m,100\%}$ ist die Gleichgewichtsschmelztemperatur einer unendlich ausgedehnten 100 % kristallinen Lamelle, σ_e ist die freie Oberflächenenergie der kristallinen Lamelle, $\Delta H_{m,100\%}$ ist die Schmelzenthalpie eines 100 % kristallinen Kristallits, ρ_c ist die Dichte der kristallinen Phase des Polymers und l_c ist die kristalline Lamellendicke. Durch Umformen der Gibbs-Thomson-Gleichung kann l_c nach Gleichung 20 bestimmt werden.

$$T_m = T_{m,100\%} \left(1 - \frac{2 \cdot \sigma_e}{\Delta H_{m,100\%} \cdot \rho_c \cdot l_c} \right) \quad \text{Gleichung 19} \quad [167]$$

$$l_c = \frac{2 \cdot \sigma_e}{\Delta H_{m,100\%} \cdot \rho_c \cdot \left(1 - \frac{T_m}{T_{m,100\%}} \right)} \quad \text{Gleichung 20}$$

In der Literatur weichen die Angaben zu $T_{m,100\%}$ stark voneinander ab. $T_{m,100\%}$ wird mit Hilfe von Hoffman-Weeks und Gibbs-Thomson-Auftragungen bestimmt. Für $T_{m,100\%}$ von PVDF finden sich in der Literatur verschiedene Werte, z. B. ein $T_{m,100\%}$ von 210 °C (483.15 K) [114], 173.15 °C (446.3 K) [168] und bei Toda et al. [169] ein $T_{m,100\%}$ von 200 °C (473.15 K). Bei Nandi et al. [170] findet sich auch, dass die Schmelztemperatur und $T_{m,100\%}$ von der Defektmenge und deren Verteilung im PVDF abhängig ist. Für ein defektfreies PVDF wurde ein $T_{m,100\%}$ von 259 °C (532.15 K) extrapoliert [170, 171]. Unterschiede in der Defektmenge und deren Verteilung in den verschiedenen PVDFs könnte auch die unterschiedlichen Ergebnisse für $T_{m,100\%}$ in der Literatur erklären. Auch wird in Bezug auf $T_{m,100\%}$ diskutiert, ob die verschiedenen kristallinen Phasen des PVDFs unterschiedliche $T_{m,100\%}$ aufweisen. So wurde von Chiu et al. [172] ein $T_{m,100\%}$ für die α -Phase von 167.1 °C und für die β -Phase von 187.2 °C bestimmt.

Zur Bestimmung der kristallinen Lamellendicke und des dazu notwendigen $T_{m,100\%}$ wurde sich in der vorliegenden Arbeit für die Quelle Toda et al. [169] mit einem $T_{m,100\%}$ von 200 °C (473.15 K) entschieden. Dieses begründet sich darauf, dass es sich bei Toda et al. um ein aktuelles Paper zur Bestimmung von $T_{m,100\%}$ für PVDF handelt. Des Weiteren haben Toda et al. PVDF Homopolymer aus der Schmelze untersucht und in diesem Zusammenhang auch andere bekannte Werte aus der Literatur für $T_{m,100\%}$ diskutiert.

In der Arbeit von Toda et al. [169] zeigt sich, dass die freie Oberflächenenergie der kristallinen Lamelle von der Kristallisationstemperatur des PVDFs abhängig ist. Das für diese Versuche verwendete PVDF hat eine Kristallisationstemperatur von $T_C = 140$ °C, somit ergibt sich nach Toda et al. [169] für die freie Oberflächenenergie der kristallinen Lamelle ein Wert von $\sigma_e = 39 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$. In der Arbeit von Yadav et al. [173] finden sich ähnliche Werte für die freie Oberflächenenergie der kristallinen Lamelle.

Da die α -Phase bei den FTIR-PAS-Untersuchungen in Abschnitt 5.1.1.2 dominierte, wird die Berechnung der kristallinen Lamellendicken näherungsweise mit der Schmelzenthalpie und der

Dichte der α -Phase bestimmt. Alle zur Berechnung der kristallinen Lamellendicke verwendeten Werte sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17: Zusammenfassung der zur Berechnung der kristallinen Lamellendicke l_c verwendeten physikalischen Parameter der Gibbs-Thomson-Gleichung

Physikalische Parameter	Literaturwert
Gleichgewichtsschmelztemperatur – Schmelztemperatur einer unendlich ausgedehnten 100 % kristallinen Lamelle ($T_{m,100\%}$)	473.2 K [169]
freie Oberflächenenergie der kristallinen Lamelle (σ_e)	$39 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$ $\rightarrow 39 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ [169]
Schmelzenthalpie eines unendlich dicken 100 % kristallinen α -phasigen PVDF Kristallits ($\Delta H_{m,100\%}$)	$104.7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ [114]
Dichte der α -Phase (ρ_c)	$1.925 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ $\rightarrow 1.925 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ [174]

Die Ergebnisse, welche Schmelztemperatur der einzelnen SSA-Fractionen zu welcher kristallinen Lamellendicke führt, sind in Abbildung 58 dargestellt. Es wird deutlich, dass mit ansteigender Schmelztemperatur der einzelnen Lamellen auch die Dicke der Lamellen zunimmt. Die dickeren Lamellen sind aus den fehlerfreieren Ketten aufgebaut, während die dünneren Lamellen aus den Ketten mit mehr Verzweigungen und Defekten aufgebaut sind.

Es zeigt sich, dass eine PVDF Lamelle der hier untersuchten von F. Brandl synthetisierten PVDF Homopolymer (P115, M_n : $25911 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, D : 2.7, Defekt-Anteil: 8.1 %) bei der Kristallisation aus der Schmelze zwischen 3.0 und 6.1 nm dick ist. Der Peakflächen gewichtete Mittelwert liegt bei 5.2 nm. Bei Fatnassi et al. [175] findet sich für PVDF Homopolymer eine kristalline Lamellendicke von 5.9 nm, welche mittels Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS-Analyse) bestimmt wurde. Ähnliche Werte in Bezug auf die kristalline Lamellendicke wurden auch von Toda et al. [169] durch SAXS-Analyse gefunden. Die geringe Abweichung der kristallinen Lamellendicke kann auf Unterschiede der untersuchten PVDFs in der Literatur und in dieser Arbeit zurückgeführt werden, da die Schmelztemperatur des PVDFs von der Kettenlänge, der Defektmenge und der Verzweigungsmenge abhängig ist. Ebenso ist es möglich, dass die physikalischen Parameter für die Gibbs-Thomson-Gleichung fehlerbehaftet sind. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass mittels SSA und der Gibbs-Thomson-Gleichung sehr ähnliche Werte zur SAXS-Analyse gefunden wurden.

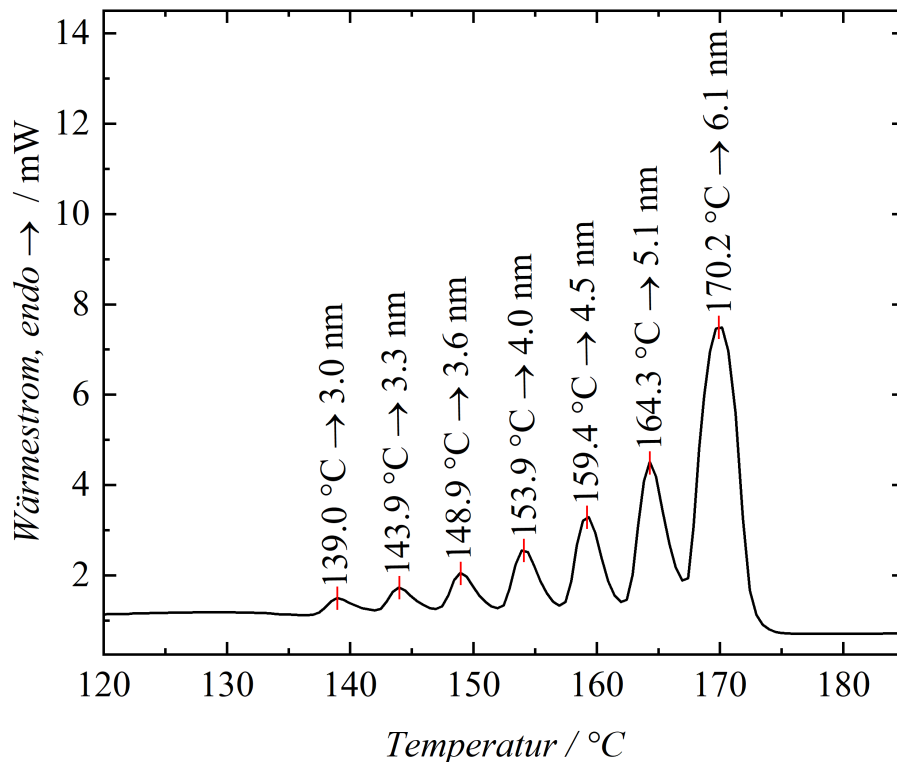


Abbildung 58: Ergebnis der Analyse der Lamellendickenverteilung mittels SSA und der Gibbs-Thomson-Gleichung

Betrachtet man die Einheitszelle der α - und β -Phase [176], so finden sich für zwei VDF Monomere in α -Phase eine Länge von 0.462 nm und für 2 Monomere in β -Phase eine Länge von 0.516 nm. Somit ergibt sich eine Länge eines α -phasigen VDF Monomers von 0.231 nm und eine Länge eines β -phasigen VDF Monomeres von 0.258 nm. Die PVDF Lamellen des in diesem Abschnitt untersuchten PVDF Homopolymers sind somit durchschnittlich aus 13 bis 26.4 α -phasigen VDF Monomereinheiten aufgebaut. Es ergibt sich ein Peakflächen gewichteter Mittelwert von 22.5 Monomereinheiten in den kristallinen Lamellen. Die Anzahl der VDF Einheiten der einzelnen Lamellen findet sich in Tabelle 18.

Auf Grund der hohen Übereinstimmung der Lamellendicken mit der Literatur kann davon ausgegangen werden, dass sowohl die physikalischen Parameter zur Berechnung der Gibbs-Thomson-Gleichung als auch die SSA-Methode selbst sich eignen, die Lamellendicke abzuschätzen.

Tabelle 18: Übersicht der Analyse der Lamellendickenverteilung mittels SSA und der Gibbs-Thomson-Gleichung

Peak Nummer	Schmelztemperatur / °C (Schmelztemperatur / K)	Dicke der Lamelle / nm	Anzahl der α -VDF Einheiten	Peakfläche / %
7	170.2 (443.35)	6.1	26.4	44.8
6	164.3 (437.45)	5.1	22.1	22.1
5	159.4 (432.55)	4.5	19.5	13.0
4	153.9 (427.05)	4.0	17.3	9.0
3	148.9 (422.05)	3.6	15.6	5.7
2	143.9 (417.05)	3.3	14.3	3.6
1	139.0 (412.15)	3.0	13.0	1.8
	Peakflächen gewichteter Mittelwert	5.2	22.6	-

5.2.2.5 Untersuchung von Verzweigungen des PVDFs mittels SSA

In der Literatur wurde bereits gezeigt, dass sich die SSA zur Analyse der Verteilung von Kurzkettenverzweigungen bei Copolymeren von Ethylen und α -Olefinen [164] und anderen Systemen [154] eignet. PVDF wurde jedoch noch nicht mittels SSA auf seine Verzweigungen untersucht.

In diesem Abschnitt der Arbeit soll überprüft werden, ob es möglich ist mittels SSA festzustellen, ob Verzweigungen des PVDF Homopolymers vorliegen. In der Arbeit von F. Brandl [87] zeigte sich, dass je mehr Kettentransferreagenz (CTA) zur Synthese des PVDF Homopolymers verwendet wurde, desto geringer ist die gemessene Dispersität \bar{D} . Eine geringe Dispersität \bar{D} bedeutet, dass die bei der Synthese erhaltenen Polymerketten eine sehr ähnliche Kettenlängenverteilung aufweisen. Bei einer geringen Dispersität \bar{D} lässt sich auch vermuten, dass das gewonnene PVDF Homopolymer nur eine geringe Menge an Verzweigungen aufweist.

Kettenfehler reduzieren die Kristallinität und die Schmelztemperatur [128, 129] eines Polymers, da diese den regelmäßigen Einbau der Ketten in die kristallinen Lamellen stören. Die Kettenfehler des PVDFs sind zum einen der Defekt-Anteil (Kopf-Kopf und Schwanz-Schwanz Verknüpfungen) und zum anderen der Anteil sowie die Art der Verzweigungen.

Eine Übersicht der in diesem Abschnitt untersuchten PVDF Homopolymere ist in Tabelle 19 gegeben. Die hier untersuchten PVDF Homopolymere wurden von F. Brandl mit unterschiedlichen Mengen an CTA synthetisiert, dieses führte zu unterschiedlichen

Dispersitäten aber ähnlichen Anteilen an Defekten (8.0 bis 8.5 %). Auf Grund der ähnlichen Defektanteile eignen sich diese Polymere zur Untersuchung des PVDF Homopolymers auf seine Verzweigungen.

Tabelle 19: Übersicht der mittels SSA auf Verzweigungen hin untersuchten PVDF Homopolymere; n_{CTA} : Stoffmenge Kettentransferreagenz, M_n : Zahlenmittel der Molmasse, M_w : Massenmittel der Molmasse, \bar{D} : Dispersität, $T_{\text{S,ideal}}$: ideale erste Annealingtemperatur, X_C : Kristallinität

PVDF	$n_{\text{CTA}} / \text{mmol}$	$M_n / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_w / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	\bar{D}	Defekt / %	$T_{\text{S,ideal}} / ^\circ\text{C}$	$X_C / \%$
P25	3.3	62790	252567	3.9	8.5	168	36.6
P26	6.7	62641	183037	2.9	8.0	169	39.7
P27	13.3	38276	67135	1.7	8.1	171	42.4

Um jedes Homopolymer mittels SSA auf seine Verzweigungen hin zu untersuchen, wurde zuerst für jedes Polymer die individuelle ideale erste Annealingtemperatur $T_{\text{S,ideal}}$ mittels SN-Experimenten bestimmt. Hier zeigen sich bereits erste Unterschiede bei den in diesem Abschnitt untersuchten PVDF Homopolymeren. Das PVDF Homopolymer, welches mit der größten Menge an Kettentransferreagenz (CTA) hergestellt wurde, weist auch das höchste $T_{\text{S,ideal}}$ auf. Dieses weist bereits darauf hin, dass das PVDF Homopolymer P27, welches mit der größten CTA Menge hergestellt wurde, qualitativ die dickeren Lamellen und somit die Polymerketten mit den längsten kristallisierbaren Sequenzen (wenig Defekte und Verzweigungen) aller drei Polymere enthält.

In Abbildung 59 ist der SSA-Kurvenverlauf der auf Verzweigungen untersuchten PVDF Homopolymere dargestellt. Es zeigen sich feine Unterschiede bei der Lage der Peakmaxima und bei den Peakflächen der beiden größten SSA-Fraktionen. Betrachtet man die Peakflächen der einzelnen SSA-Peaks so zeigen sich geringfügige Unterschiede der Peakflächen des 6. und 7. SSA-Peaks, der mit unterschiedlichen Mengen an CTA synthetisierten PVDF Homopolymere. Dieses könnte für eine zusätzlich leicht unterschiedliche Verteilung der Verzweigungen sprechen.

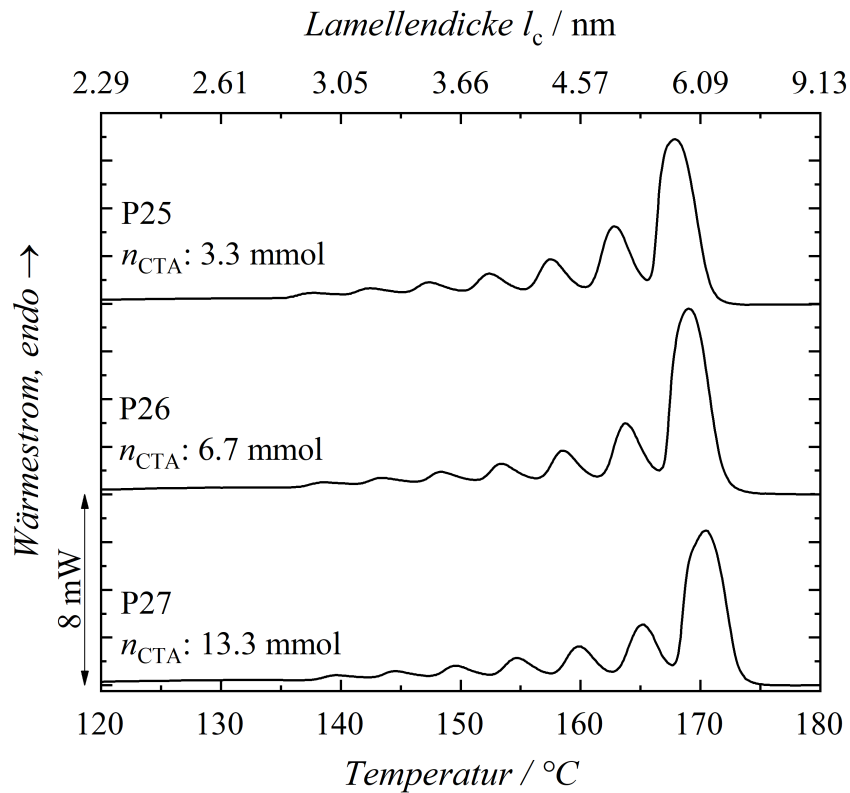


Abbildung 59: Untersuchung von PVDF Homopolymer auf Verzweigungen mittels SSA. Die Schmelztemperaturen der SSA-Peakmaxima können mittels der Gibbs-Thomsen-Gleichung (Gleichung 19) in die kristalline Lamellendicke l_c umgerechnet werden (obere Achse). n_{CTA} : Stoffmenge an CTA

In Abbildung 60 ist die Lage der Peakmaxima der einzelnen SSA-Fractionen in Abhängigkeit mit der zur Synthese eingesetzten Stoffmenge des CTAs n_{CTA} dargestellt. Ein näherungsweise linearer Anstieg der Schmelztemperatur mit der zur Synthese eingesetzten Stoffmenge des CTAs n_{CTA} ist für alle sieben SSA-Fractionen zu erkennen. Die Lage der Peakmaxima bzw. die Schmelztemperaturen der einzelnen SSA-Peaks können in entsprechende Lamellendicken mittels der Gibbs-Thomsen-Gleichung (Gleichung 19) umgerechnet werden. Dieses ist in Abbildung 60 dargestellt. Hierbei zeigen die Polymere mit höheren Schmelztemperaturen auch dickere kristalline Lamellen l_c . Für die Ausbildung von dickeren Lamellen sind perfektere Ketten mit wenig Defekten und Verzweigungen nötig.

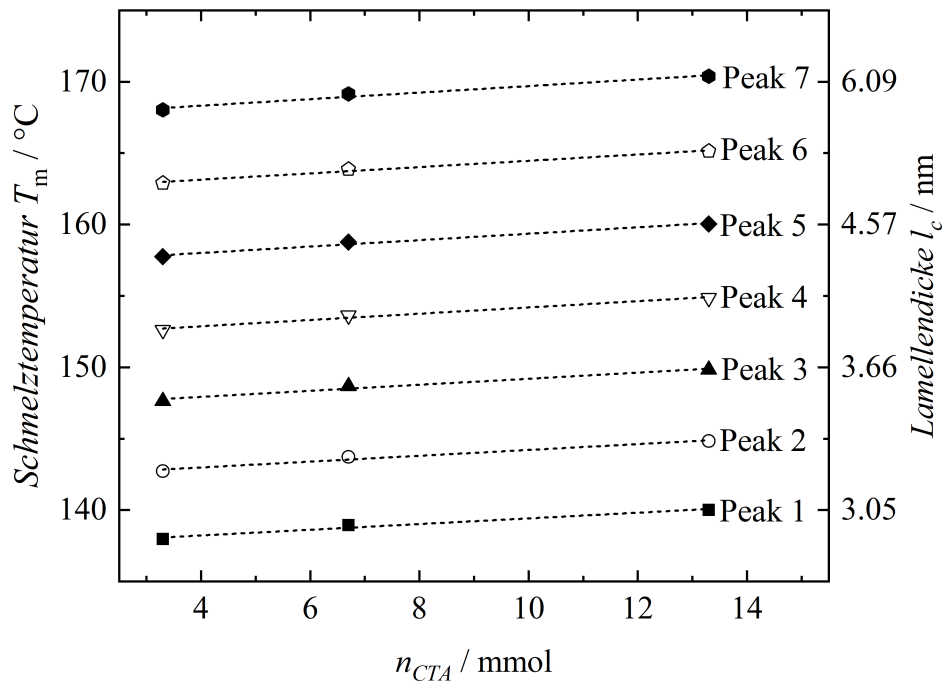


Abbildung 60: Lage der SSA-Peakmaxima in Abhängigkeit von der zur Synthese eingesetzten Stoffmenge an CTA n_{CTA} . Die Schmelztemperaturen der SSA-Peakmaxima können mittels der Gibbs-Thomson-Gleichung (Gleichung 20) in die kristalline Lamellendicke umgerechnet werden (rechte Achse).

Jedoch beeinflusst auch die Molmasse eines Polymers seine Schmelztemperatur. In dieser Arbeit konnte bereits gezeigt werden, dass je größer die Molmasse desto höher auch die Schmelztemperatur, dieses ist auch mit der Literatur [127] konform. Jedoch zeigt das PVDF Homopolymer mit der kleinsten Molmasse die höchsten Schmelztemperaturen der einzelnen SSA-Peaks der in diesem Abschnitt untersuchten PVDF Homopolymere.

Trotz des gegenläufigen Effekts der Molmasse zeigen die mit mehr CTA synthetisierten PVDF Homopolymere dickere Lamellen, was für fehlerfreiere Polymerketten mit weniger Verzweigungen spricht. Dieses zeigt, dass sich die SSA eignet, um die Menge an Verzweigungen in PVDF Homopolymeren relativ zueinander zu bestimmen. Es zeigt sich eindeutig, dass das PVDF Homopolymer P27, welches mit der größten Menge an CTA hergestellt wurde, die längsten kristallisierbaren Sequenzen aufweist.

5.2.2.6 Zusammenfassung der SSA-Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die homogene Keimdichte von PVDF Homopolymer erfolgreich mittels erster Annealingtemperatur $T_{S,1}$ beeinflusst werden konnte. Eine Erhöhung der Keimdichte mit abnehmendem $T_{S,1}$ zeigte sich deutlich in einer Verschiebung des Kristallisationspeaks zu höheren Temperaturen.

Es konnte ebenfalls nach Lorenzo et al. [152] und Müller et al. [102] Mikrophasenseparation für Blockcopolymere im System PVDF/P4VP mittels SSA festgestellt werden. Durch die in den bereits erstarrten morphologischen Strukturen (Kugeln, Zylinder, Gyroide) des amorphen Blocks ist die Diffusion des PVDF Blocks eingeschränkt, was zu weniger dicken Lamellen führt. Allerdings geschieht eine solche Diffusionshinderung auch bei Überschreiten des $T_{S,1ideal}$. Dies konnte für PVDF Homopolymer gezeigt werden. Somit sind die Ergebnisse für die Untersuchung der Mikrophasenseparation von PVDF/P4VP Blockcopolymeren nach den Kriterien von Lorenzo et al. [152] und Müller et al. [102] nicht ganz eindeutig, da nicht sicher ist, wieviel des Effekts auf die Mikrophasenseparation und wieviel auf das Messen der Blockcopolymere oberhalb ihrer $T_{S,1ideal}$ zurückzuführen ist.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass sich auch die erhaltenen kristallinen Phasen des PVDF Homopolymers durch die SSA-Behandlung beeinflussen ließ. Es wurde jedoch nur maximal 40 % β -Phase erhalten. Es zeigte sich jedoch deutlich, dass α - und β -Phase mittels SSA teilweise fraktioniert werden konnte, denn bei den drei Lamellen mit höheren Annealingtemperaturen konnte signifikant mehr β -Phase gefunden werden als bei den vier Lamellen bei niedrigeren Annealingtemperaturen.

Auch konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe der Gibbs-Thomson-Gleichung die erhaltenen SSA-Kurvenverläufe verschiedenen Lamellendicken zugeordnet werden können. Die Ergebnisse der Lamellendicke von PVDF, welche mit Hilfe der Gibbs-Thomson-Gleichung bestimmt wurden, zeigen eine hohe Übereinstimmung mit Lamellendicken von PVDF, welche in der Literatur mittels SAXS-Analyse bestimmt wurden.

Des Weiteren konnten synthesebedingte Verzweigungen des PVDFs mittels SSA qualitativ nachgewiesen werden. Es zeigt sich ein deutlicher Anstieg der Lamellendicken mit der Menge an zur Synthese eingesetztem CTA.

Insgesamt erwies sich die SSA als ein mächtiges Werkzeug um vor allem PVDF Homopolymer erfolgreich zu fraktionieren und dadurch sein Kristallisationsverhalten genauer zu analysieren

und somit Rückschlüsse auf seine kristalline Phase sowie auf die Länge der kristallinen Sequenzen zu schließen.

5.3 Fällungskristallisation

Für die Fällungskristallisation wird das Polymer zuerst in einem Lösemittel gelöst. Dabei liegt die Polymerkette in völlig ungeordneter Kettenanordnung und solvatisiert von Lösemittelmolekülen vor. Anschließend wird die Lösung von Polymer und Lösemittel unter Rühren in ein Fällungsmittel getropft, welches im Überschuss vorliegt. Im Fällungsprozess werden die Lösemittelmoleküle, die das PVDF zuvor solvatisiert haben, von den Fällungsmittelmolekülen verdrängt. Wird eine kritische Menge an Lösemittelmolekülen, die das Polymer umgeben, unterschritten, so dass die intramolekularen Wechselwirkungen der Polymerketten untereinander stärker werden als die intramolekularen Wechselwirkungen des Polymers mit dem Fällungsmittel/Lösemittel-Gemisch, so kristallisiert das Polymer und fällt aus.

Es gibt zwei verschiedene Arten der Fällungskristallisation. Zum einen wird das Fällungsmittel tropfenweise dem Lösemittel mit der zu kristallisierenden Substanz (anti-solvent addition) zugegeben, bis eine Trübung auftritt. Zum anderen kann auch das Lösemittel mit der zu kristallisierenden Substanz (reverse anti-solvent addition) tropfenweise dem Fällungsmittel zugegeben werden, wie es auch in der vorliegenden Arbeit der Fall ist. Die Kristallisation durch die tropfenweise Zugabe des Lösemittels mit der zu kristallisierenden Substanz soll nach Llinàs et al. [177] die schnellere Fällungskristallisationsmethode sein und es sollen sich dabei eher die metastabilen Polymorphe einer Substanz ausbilden. Nach Nishiyama et al. [178] soll es sich bei der β -Phase um eine kinetisch metastabile und bei der α -Phase um eine kinetisch stabile Phase des PVDFs handeln. Dieses könnte auch die vermehrte Ausbildung an β -Phase bei der in dieser Arbeit verwendeten Fällungskristallisation erklären.

Um die Einflussparameter der Ausbildung der β -Phase genauer zu untersuchen, wurden neben den PVDF Blockcopolymeren PVDF Polymerblends und PVDF Homopolymere mittels Fällungskristallisation untersucht, dieses findet sich in Abschnitt 5.3.1. In den Abschnitten 5.3.1–5.3.4 wird gezeigt, welche Parameter die Ausbildung der β -Phase beeinflussen. In Abschnitt 5.3.8 findet sich darauf aufbauend eine Theorie, welche die β -Phasenbildung bei der Fällungskristallisation erklärt.

5.3.1 Einfluss von PVDF Blockcopolymer, Blend und PVDF Homopolymer auf die Fällungskristallisation

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, ob die Art des Systems Blockcopolymer, Blend oder Homopolymer für die erhöhte Ausbildung an β -Phase bei der Kristallisation mittels Fällung verantwortlich ist.

PVDF/PMMA Blockcopolymere

Bereits in der Arbeit von N. Wesemann [10, 105] zeigte sich, dass PVDF Blockcopolymere mit MMA oder S einen erhöhten Anteil an β -Phase aufwiesen, welche mittels Fällung gewonnen wurden. Basierend auf N. Wesemanns Arbeit [10, 105] wurden zuerst PVDF Blockcopolymere mit MMA als Comonomer synthetisiert, um zu analysieren, warum vermehrt β -Phase auftritt.

Nach der Synthese wurden die erhaltenen Blockcopolymere mittels Fällungskristallisation in MeOH mit $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl ausgefällt. Es wurde zuerst vermutet, dass der erhöhte Anteil an β -Phase auf die kovalente Bindung zwischen den Blöcken zurückzuführen ist, denn durch die kovalente Bindung zwischen den Blöcken kann Mikrophasenseparation auftreten. Bei Mikrophasenseparation bildet sich eine mehr oder weniger scharfe Grenzschicht, je nach Unverträglichkeit beider Blöcke und der Kettenlänge, zwischen den Blöcken des Polymers aus (Abschnitt 3.3.2). Es ist möglich, dass diese Grenzschicht zwischen den Blöcken zu einer Orientierung der PVDF Ketten in β -Phase führen kann. Auch in der Arbeit von Meereboer et al. [11] zeigt sich, dass bei bestimmten Blockcopolymeren von VDF und 2VP die Bildung von β -Phase aus der Schmelze beobachtet werden kann. Dieser erhöhte Anteil an β -Phase wird durch das Auftreten von Sphären bei der Mikrophasenseparation erklärt.

Abbildung 61 zeigt das FTIR-PAS-Spektrum des PVDF Makroinitiators kristallisiert mittels Ausfrierens einer Emulsion (a) und eines im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten PVDF/PMMA Blockcopolymers, welches in MeOH mit $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl gefällt und so kristallisiert wurde (b). Es zeigt sich, dass das mittels Ausfrierens einer Emulsion gewonnene PVDF sowohl α - als auch β -Phase enthält. Es ergibt sich ein β -Phasenanteil von 0.58. Jedoch zeigt das FTIR-PAS-Spektrum des PVDF/PMMA Blockcopolymers, dass die Peaks der α -Phase im Vergleich von sehr geringer Intensität sind, während die Peaks der β -Phase stark ausgeprägt sind. Auch sind deutlich typische Banden des PMMAs beim PVDF/PMMA Blockcopolymer zu beobachten, welche bei der Quantifikation der β -Phase stören können. Es wurde nach der Dekonvolution des β -phasigen Peaks bei 840 cm^{-1} und des PMMA Peaks bei

844 cm^{-1} ein β -Phasenanteil von 0.91 aus dem Spektrum des PVDF/PMMA Blockcopolymers nach Gleichung 1 bestimmt.

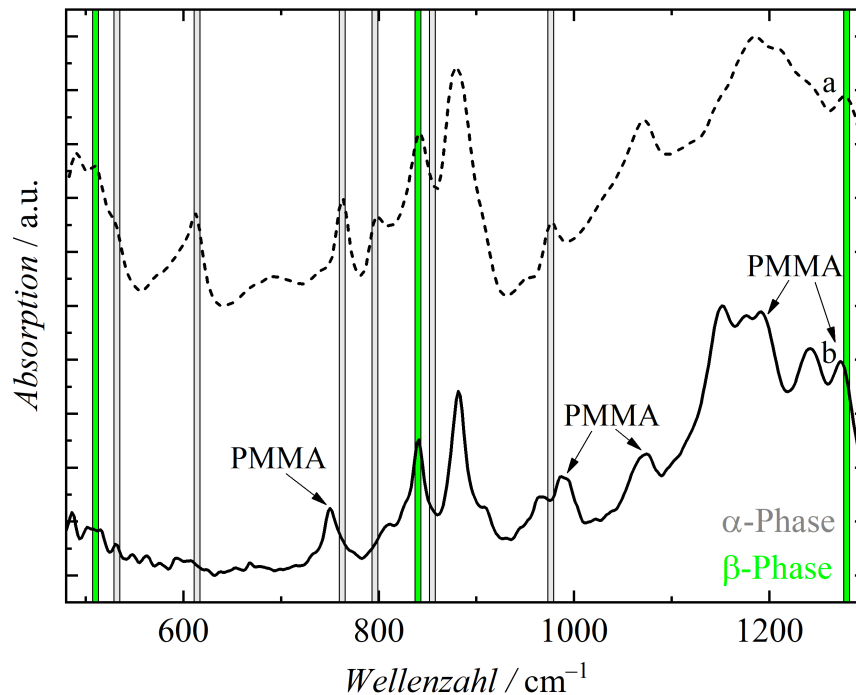


Abbildung 61: FTIR-PAS-Spektrum des PVDF Homopolymers kristallisiert mittels Ausfrierens einer Emulsion (a) und eines PVDF/PMMA Blockcopolymers mit einem molaren Verhältnis $n(\text{VDF})/n(\text{MMA})$ von 0.83 nach der Fällungskristallisation (b)

Das System PVDF/PMMA sollte jedoch keine Mikrophasenseparation auf Grund der starken intermolekularen Wechselwirkungen des PVDFs und des PMMA [13, 55, 122] aufweisen, dieses zeigt sich auch in einem negativen Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter von -0.7 bis -0.01 [55, 120, 146]. Daher ist nicht zu erwarten, dass eine Mikrophasenseparation, welche auf Unverträglichkeit der beiden Blöcke basiert, auftritt. Jedoch wird in Abbildung 61 deutlich, dass sich dennoch eine erhöhte Menge von 91 % β -Phase des PVDF/PMMA Blockcopolymers, welches in MeOH mit $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl gefällt wurde, ausbildet. Möglicherweise ist die vermehrte β -Phasenausbildung auf die kovalente Bindung der Blöcke im Blockcopolymer zurückzuführen.

PVDF/PMMA Blends

Um zu überprüfen, ob die kovalente Bindung zwischen den Blöcken bei den Blockcopolymeren für die vermehrte Ausbildung der β -Phase verantwortlich ist, wurden ebenfalls PVDF/PMMA

Blends untersucht. Im Vergleich zu den kovalent gebundenen Blöcken in Blockcopolymeren liegen die Polymerketten in einem Blend lediglich nebeneinander ungebunden als physikalische Mischung vor. Falls die kovalente Bindung für die vermehrte Ausbildung der β -Phase verantwortlich ist, sollte eine vermehrte Ausbildung der β -Phase bei PVDF/PMMA Blends nicht zu beobachten sein. Die Blends wurden analog zu den Blockcopolymeren nach dem vollständigen Lösen in MeOH mit $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl ausgefällt.

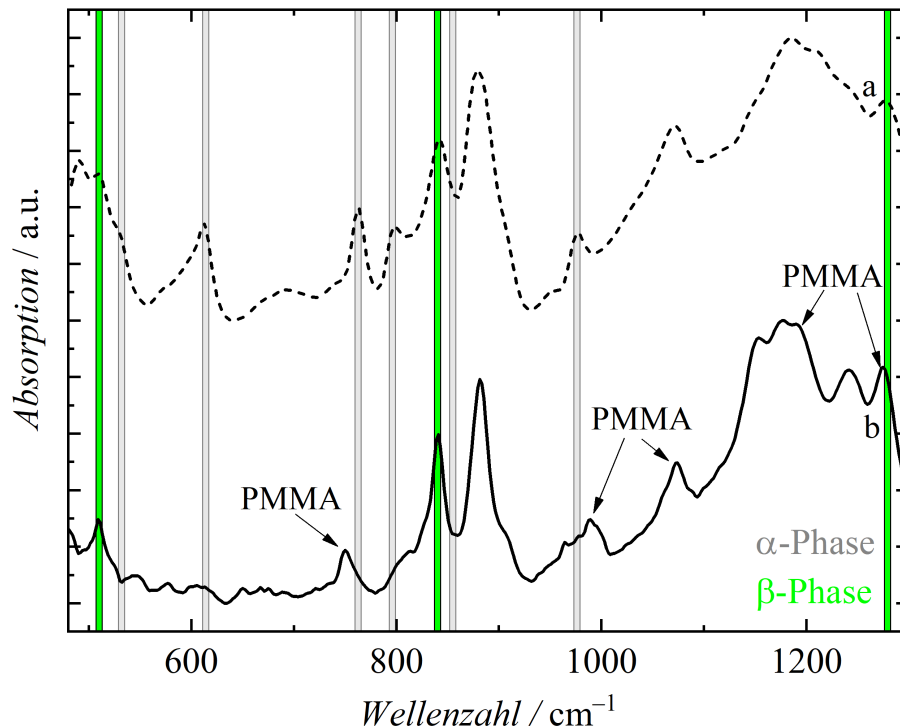


Abbildung 62: FTIR-PAS-Spektrum des PVDF Homopolymers kristallisiert mittels Ausfrierens einer Emulsion (a) und eines PVDF/PMMA Blends mit einem molaren Verhältnis $n(\text{VDF})/n(\text{MMA})$ von 0.52 nach der Fällungskristallisation (b)

Auch bei dem in Abbildung 62 vorgestellten PVDF/PMMA Blend (b) zeigt sich deutlich, dass die Peaks, welche der β -Phase zugeordnet werden von sehr großer Intensität sind und die Peaks, welche der α -Phase zugeordnet werden, nur von sehr geringer Intensität im Vergleich zum mittels Ausfrierens einer Emulsion gewonnenen PVDF Homopolymer (a) sind. Auch bei den mittels Fällungskristallisation gewonnenen PVDF/PMMA Blends zeigt sich, dass die gebildete dominierende Phase die β -Phase ist. Aus diesem Experiment kann geschlossen werden, dass die kovalente Bindung des Blockcopolymeres nicht für die vermehrte Ausbildung der β -Phase verantwortlich ist.

Da nun gezeigt wurde, dass für die Bildung der β -Phase mittels Fällungskristallisation keine Blockcopolymere nötig sind, stellt sich die Frage, ob die Wechselwirkung zwischen PMMA und PVDF im PVDF Blend (Abbildung 62) für die vermehrte Ausbildung der β -Phase verantwortlich ist. In der Literatur ist bereits bekannt, dass die Wechselwirkung zwischen PVDF und PMMA bei Blends zu mehr β -Phase bei Kristallisation aus der Schmelze [57, 59] und bei Verdampfen des Lösemittels [58] führt. Jedoch stellt sich die Frage, ob dieses auch für die Fällungskristallisation gilt. PVDF und PMMA weisen einen negativen Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter von -0.7 bis -0.01 [55, 120, 146] auf, dieses spricht für starke attraktive Wechselwirkungen der beiden Polymere miteinander. Sollten die starken Wechselwirkungen von den Polymeren miteinander für die vermehrte Ausbildung der β -Phase verantwortlich sein, so sollte bei der Untersuchung von PVDF Homopolymer keine vermehrte β -Phase auftreten.

PVDF Homopolymer

Ein Homopolymer ist ein Polymer, welches nur aus einer Art Monomer aufgebaut ist. Es enthält kein anderes Polymer und daher können die Polymerketten nur mit sich selbst wechselwirken. Falls für die vermehrte Ausbildung der β -Phase die Wechselwirkung mit einem anderen Polymer verantwortlich ist, dann sollte PVDF Homopolymer unter den gleichen Versuchsbedingungen keine erhöhte Menge an β -Phase ausbilden.

Somit wurde als Blindversuch PVDF Homopolymer unter den gleichen Bedingungen wie das PVDF/PMMA Blockcopolymer und der PVDF/PMMA Blend mittels Fällungskristallisation in MeOH mit $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl kristallisiert. Das FTIR-PAS-Spektrum des mittels Ausfrierens einer Emulsion kristallisierte PVDF Homopolymer und des PVDF Homopolymers, welches mittels Fällungskristallisation gewonnen wurde, ist in Abbildung 63 dargestellt. Das PVDF Homopolymer (a), welches durch Ausfrieren der Emulsion von F. Brandl kristallisiert wurde, zeigt wiederum sowohl Schwingungen der α - als auch β -Phase. Das PVDF Homopolymer, welches hingegen mittels der Fällungskristallisation in MeOH mit $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl kristallisiert (b) wurde, zeigt stark ausgeprägte β -Phasen Peaks und keine oder nur sehr gering ausgeprägte α -Phasen Peaks.

Da auch PVDF Homopolymer nach der Fällung dominierend in β -Phase vorliegt, kann davon ausgegangen werden, dass bei der Fällungskristallisation keine Wechselwirkung mit einem anderen Polymer nötig ist, um β -Phase zu bilden, d. h. die Kristallisationsmethode und die

Kristallisationsbedingungen müssen für die vermehrte Ausbildung an β -Phase verantwortlich sein [24].

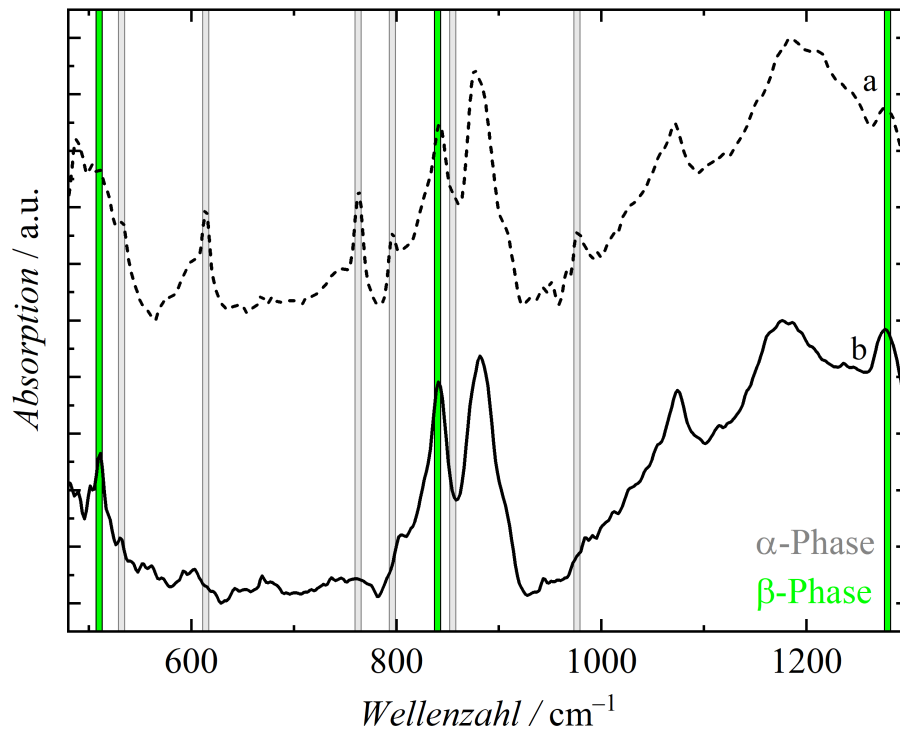


Abbildung 63: FTIR-PAS-Spektrum des mittels Ausfrierens einer Emulsion kristallisierte PVDF Homopolymer (a) und eines PVDF Homopolymers nach der Fällungskristallisation (b)

XRD der mittels Fällungskristallisation gewonnenen Proben

Da β - und γ -Phase des PVDFs sich nicht sicher mittels FTIR-Spektroskopie unterscheiden lassen, wurden zusätzlich zur Identifikation der kristallinen Phase der PVDF-haltigen Proben XRD-Analysen durchgeführt, diese sind in Abbildung 64 dargestellt.

Auch hier zeigt wiederum das mittels Ausfrierens einer Emulsion kristallisierte PVDF Homopolymer eine Mischung aus verschiedenen kristallinen Phasen. Das PVDF Homopolymer, der PVDF/PMMA Blend und das PVDF/PMMA Blockcopolymer, welche alle mittels Fällungskristallisation in MeOH mit $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl gewonnen wurden, zeigen ein dominantes Signal, welches der β -Phase zugeordnet werden kann. Signale der γ - und α -Phase sind nicht vorhanden oder nur von sehr geringer Intensität. Es konnte mit XRD-Messungen in Abbildung 64 bestätigt werden, dass mittels Fällungskristallisation fast ausschließlich β -Phase und nicht γ -Phase gewonnen wird.

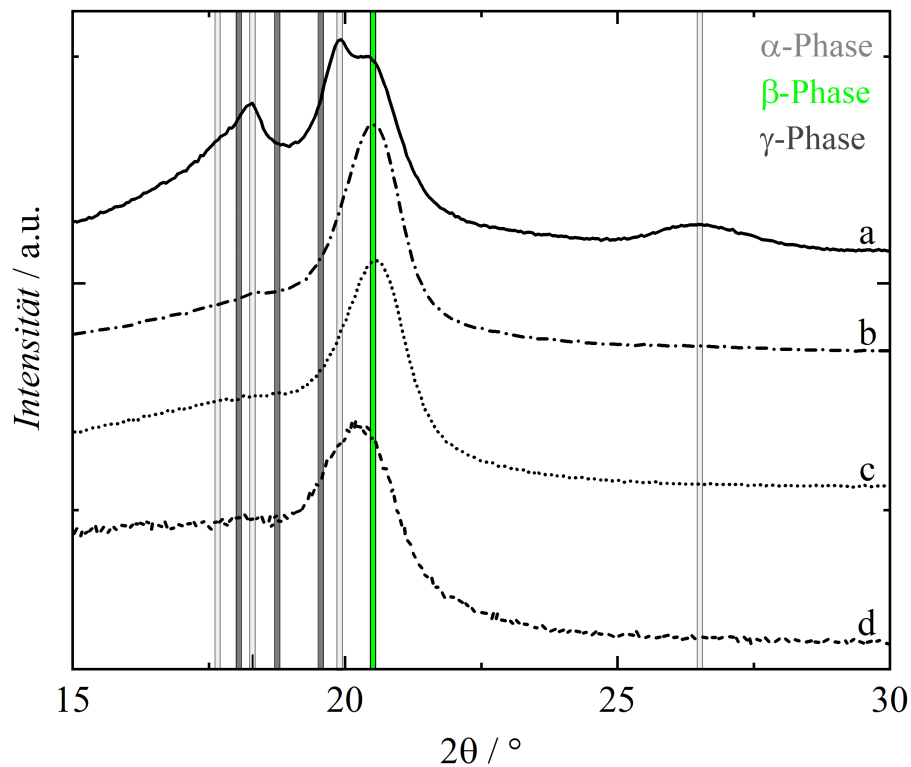


Abbildung 64: XRD-Kurven eines (b) PVDF Homopolymers, eines (c) PVDF/PMMA Blends mit 25 Gew.-% PMMA und eines (d) PVDF/PMMA Blockcopolymers mit 33 Gew.-% PMMA nach der Fällungskristallisation in MeOH mit $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$. Zusätzlich ist die XRD-Kurve eines mittels Ausfrierens einer Emulsion kristallisierte PVDF Homopolymer ebenfalls dargestellt (a).

5.3.2 Einfluss der Ionenkonzentration des Fällungsmittels auf die Ausbildung der kristallinen Phasen des PVDFs

Es konnte in Abschnitt 5.3.1 gezeigt werden, dass als Haupteinflussfaktor weder die kovalente Bindung noch die Wechselwirkung mit einem anderen Polymer für die vermehrte Ausbildung der β -Phase mittels Fällungskristallisation verantwortlich ist. Es lässt sich vermuten, dass die Kristallisationsmethode und die Kristallisationsbedingungen selbst für die vermehrte Ausbildung der β -Phase verantwortlich sind.

Die Gewinnung von β -phasigem PVDF Homopolymer mittels Fällungskristallisation ist bisher noch nicht genauer untersucht worden. Da es bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten PVDF Blends und Blockcopolymeren mit PMMA oder PS zu Überlagerungen der

Schwingungen bei den FTIR-Analysen kommen kann, wurde sich in diesem Abschnitt auf Untersuchungen mit PVDF Homopolymer konzentriert.

Zuerst wird der Einfluss der HCl Konzentration, welche dem Fällungsmittel MeOH zugesetzt wurde, auf die Bildung der β -Phase mittels FTIR-PAS untersucht. Die dem Fällungsmittel MeOH zugesetzte HCl Konzentration wurde von $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ bis $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ variiert. Zum Vergleich wurde auch eine PVDF Homopolymer Probe ohne die Zugabe von HCl, also lediglich in MeOH ausgefällt. In Abbildung 65 sieht man deutlich, dass das PVDF Homopolymer, welches in MeOH ohne HCl gefällt wurde, dominierend α -phasige Schwingungen im FTIR-PAS-Spektrum aufweist. Wird nun HCl zum Fällungsmittel zugesetzt, reduzieren sich die Intensitäten der α -phasigen Peaks deutlich, während die Intensität des β -phasigen Peaks ansteigt. Bei $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl in MeOH sind die Peaks der α -Phase nicht mehr messbar oder nur noch von sehr geringer Intensität, während der Peak der β -Phase dominiert. Da HCl eine in Wasser gelöste Säure ist, wird bei der Zugabe von HCl zum Fällungsmittel auch zusätzlich Wasser eingetragen. Um den Wasseranteil bei allen Fällungskonzentrationen konstant zu halten, wurden die Wasserdifferenzen ausgeglichen. Die genauen Mengen finden sich im Anhang in Tabelle 46.

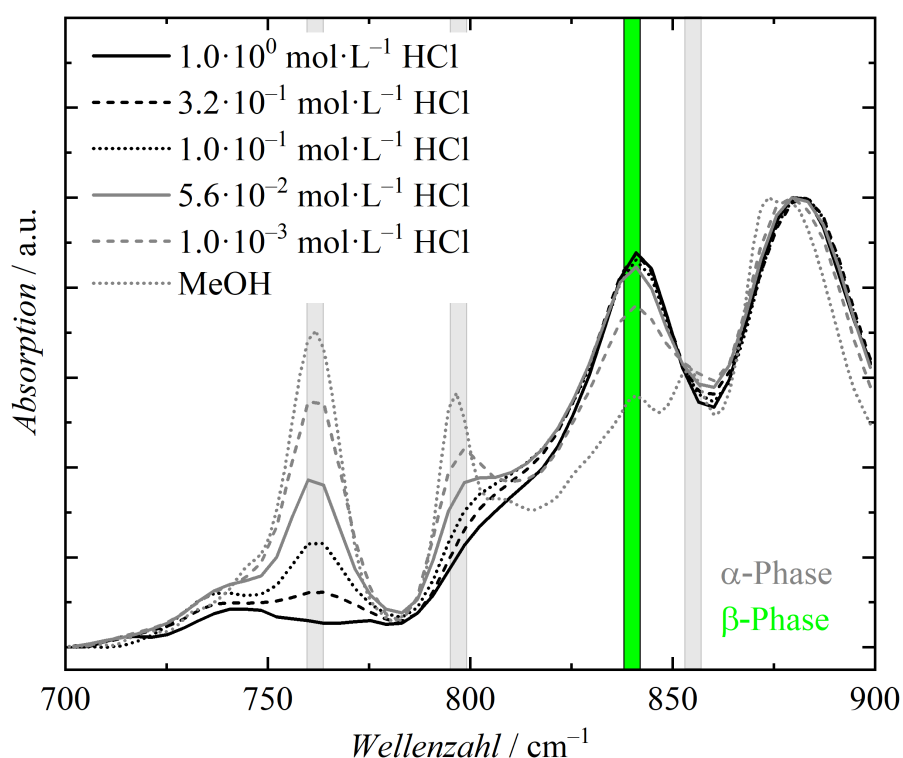


Abbildung 65: FTIR-PAS-Spektren der mittels Fällungskristallisation kristallisierten PVDF Homopolymer Proben [71]. Die jeweilige dem Fällungsmittel MeOH zugesetzte HCl Konzentration ist angegeben.

Um zu untersuchen, ob anstatt einer Säure, wie HCl auch eine andere Ionenquelle zu einer vermehrten β -Phasenausbildung mittels Fällungskristallisation führt, wurde ebenfalls mit dem Salz CaCl_2 gearbeitet. CaCl_2 wurde ausgewählt, da sich dieses gut in MeOH lösen lässt. Um die Vergleichbarkeit der Fällungsreihen von HCl und CaCl_2 zu gewährleisten, muss der zusätzliche Wassereintrag durch HCl beachtet werden.

Wasser scheint auf die kristalline Phasenbildung von PVDF einen Einfluss zu haben. Bei Benz et al. [179] wurde bei der Kristallisation von PVDF durch Verdampfen von Lösemitteln eine geringfügige Erhöhung der Menge an β -Phase gefunden, indem hygroskopische Salze dem PVDF Lösemittelgemisch zugesetzt wurden. Die Zugabe von nicht hygroskopischen Salzen zeigte jedoch keine Erhöhung der β -Phasenbildung. Direkte Wasserzugaben zum PVDF Lösemittelgemisch führten nach Benz et al. [179] ebenfalls nicht zu einer vermehrten Bildung der β -Phase beim Verdampfen. Es wird vermutet, dass das Wasser bei direkter Zugabe beim Verdampfen schneller verdampft als das Lösemittel des PVDFs, weshalb das Wasser, wenn das PVDF zu kristallisieren beginnt, eventuell schon verdampft ist. Nach Chen et al. [52] weisen jedoch Langmuir-Blodgett-Filme von PVDF kristallisiert auf einer Wasseroberfläche β -Phase auf. Das Auftreten der β -Phase wird durch das Ausrichten der PVDF Ketten auf der Wasseroberfläche durch die Wechselwirkung mit dem Wasser und der Luft erklärt.

In der vorliegenden Arbeit zeigte sich jedoch deutlich, dass auch Wasser im Fällungsmittel MeOH die β -Phase erhöhen kann. Die Spektren finden sich im Anhang als Abbildung 88. Da Wasser einen Einfluss auf die Bildung der β -Phase bei der Fällungskristallisation hat, wurde dieses bei den weiteren Versuchen beachtet.

Dieser zusätzliche Eintrag an Wasser bei der HCl Fällungsreihe wurde ebenfalls dem Fällungsmittel MeOH der CaCl_2 Fällungsreihe zugesetzt, um die Spektren beider Fällungsreihen besser vergleichen zu können. Die genauen Mengen an Wasser finden sich in Tabelle 47 im Anhang. Die FTIR-Spektren der CaCl_2 Fällungsreihe sind in Abbildung 66 gezeigt. Es wird ein sehr ähnlicher Verlauf der FTIR-Spektren in Bezug auf die HCl Fällungsreihe gefunden. Wiederum nimmt die Intensität der mit der α -Phase assoziierten Peaks mit steigender CaCl_2 Konzentration signifikant ab, während die Intensität des mit der β -Phase assoziierten Peaks zunimmt.

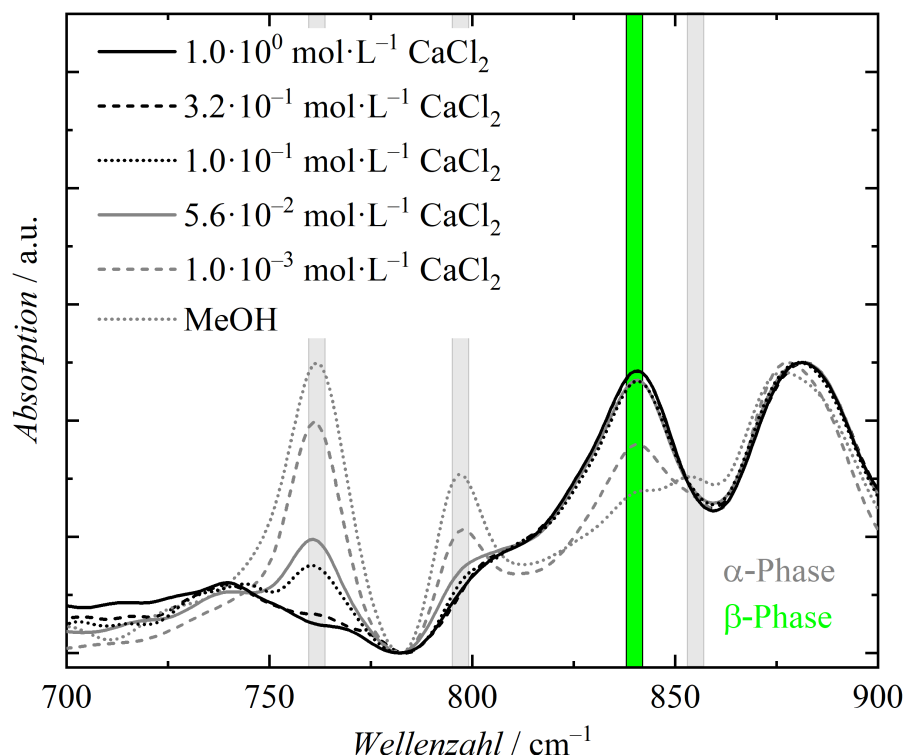


Abbildung 66: FTIR-PAS-Spektren der mittels Fällungskristallisation kristallisierten PVDF Homopolymer Proben [71]. Die jeweilige dem Fällungsmittel MeOH zugesetzte CaCl_2 Konzentration ist angegeben.

Eine Base, wie KOH zeigte ebenfalls, dass die Intensität der mit der α -Phase assoziierten Peaks mit der KOH Konzentration abnimmt, während die Intensität des mit der β -Phase assoziierten Peaks zunimmt, dieses findet sich im Anhang als Abbildung 89. Dieser Effekt ist jedoch weniger stark ausgeprägt als bei der HCl und der CaCl_2 Fällungsreihe. TGA-Untersuchungen lassen eine Strukturschädigung des PVDFs durch die starke Base KOH vermuten, was den etwas verringerten Anteil an β -Phase erklären könnte. Daher ist von der Verwendung von starken Basen zum Ausfällen von PVDF abzuraten.

Es zeigt sich hingegen deutlich, dass anstatt von der Säure HCl auch ein in MeOH gut lösliches Salz, wie CaCl_2 dem Fällungsmittel MeOH zugegeben werden kann, um den Anteil an β -Phase zu erhöhen.

5.3.3 Einfluss der Iod-Endgruppe von PVDF Homopolymer auf die β -Phase

Das aus durch Ausfrieren einer Emulsion kristallisierte PVDF von F. Brandl zeigt bereits ungefähr 55 % β -Phase im IR-Spektrum. Durch das Herstellungsverfahren der Iod-Transfer-Polymerisation, weist das PVDF je nach Funktionalität des Kettentransferreagenzes eine oder

zwei Iod-Endgruppen auf. Es ist in diesem Zusammenhang zu klären, ob die Iod-Endgruppe eine dirigierende Wirkung aufweist und zur erhöhten Ausbildung der β -Phase beiträgt oder ob wiederum die Kristallisationsmethode selbst für die Ausbildung der β -Phase verantwortlich ist.

Der prozentuale Anteil der Iod-Endgruppen in Bezug auf die Gesamtheit der Endgruppen wird auch als Iod-Endgruppenfunktionalität bezeichnet und kann mittels $^1\text{H-NMR}$ nach Gleichung 5 bestimmt werden. Um zu untersuchen, ob die Iod-Endgruppenfunktionalität Einfluss auf den β -Phasenanteil hat, wurde ein PVDF für das Experiment ausgewählt, welches zwei Iod-Endgruppen und eine möglichst hohe Iod-Endgruppenfunktionalität aufweist. Ziel ist es, PVDF-Proben mit unterschiedlicher Iod-Endgruppenfunktionalität herzustellen, um diese auf den Einfluss auf die Bildung der β -Phase zu untersuchen.

Hierfür wurde das entsprechend ausgewählte PVDF mit den zwei Iod-Endgruppen und $\text{Mn}_2\text{CO}_{10}$ (im Verhältnis pro Iod-Endgruppe 2 Äquivalente $\text{Mn}_2\text{CO}_{10}$ Moleküle) in DMAc gelöst und für 30 min bei 90 °C unter UV-Bestrahlung gerührt. $\text{Mn}_2\text{CO}_{10}$ zerfällt unter dem Einfluss von Licht und Wärme zu zwei $\text{Mn}(\text{CO})_5^{\bullet}$ Radikalen. Die Iod-Endgruppen des I-PVDF-I werden durch die $\text{Mn}(\text{CO})_5^{\bullet}$ Radikale abstrahiert und es bildet sich das rubinrote $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$, dieses zeigt sich deutlich durch eine rötliche Verfärbung der Reaktionslösung während der Reaktion. Bis 15 min Reaktionszeit wurde alle 2.5 min eine Probe entnommen, danach nur noch alle 5 min. Nach 30 min wurde die Reaktion gestoppt. Anschließend wurden die Proben in MeOH mit $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl gefällt, gewaschen und getrocknet.

Die Iod-Endgruppenfunktionalität wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ nach Gleichung 5 für die Ausgangslösung und für jede Probenentnahme bestimmt. In Abbildung 67 ist ein Beispiel eines $^1\text{H-NMR}$ Spektrum nach 7.5 min gezeigt. Alle vier verschiedenen Endgruppen des PVDF sind vorhanden. Nach 7.5 min beträgt die Iod-Endgruppenfunktionalität 0.55, d. h. es sind noch ungefähr 55 % der Iod-Endgruppen vorhanden.

In Abbildung 68 wurde die mittels Gleichung 5 bestimmte Iod-Endgruppenfunktionalität in Abhängigkeit von der Versuchszeit aufgetragen. Der Anteil an Iod-Endgruppen tragenden PVDF Ketten nimmt stetig mit der Zeit ab. Es zeigt sich, dass die Reaktion nach ca. 25 min bei 90 °C abgeschlossen ist, da die Iod-Endgruppen vollständig umgesetzt sind.

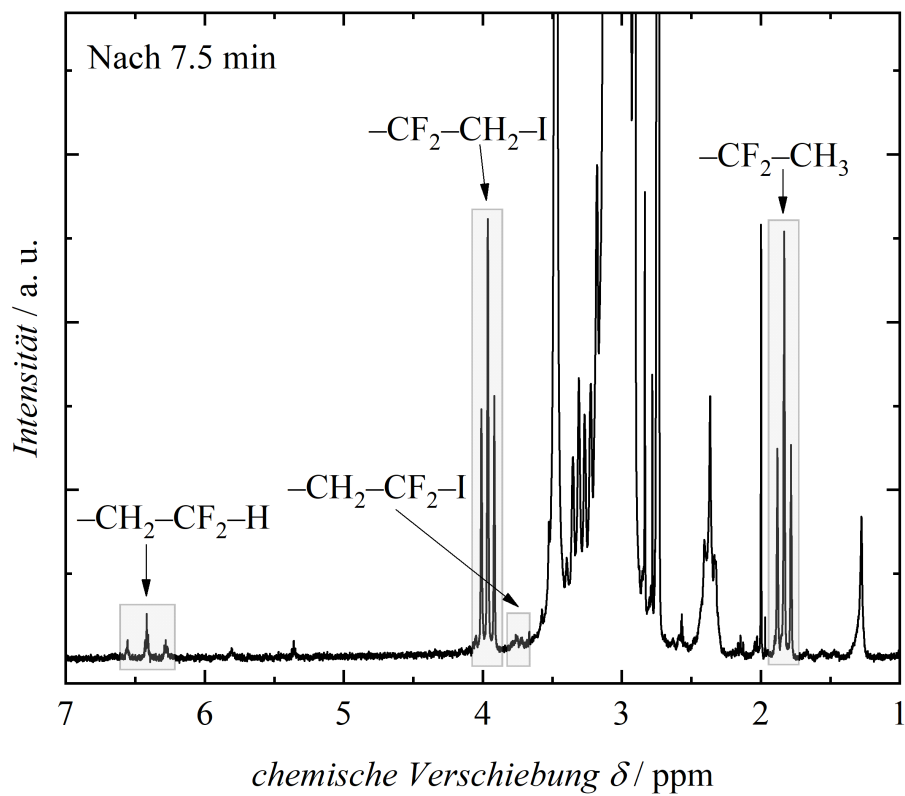


Abbildung 67: ^1H -NMR von I-PVDF-I in DMF-d_7 nach 7.5 min Reaktionszeit

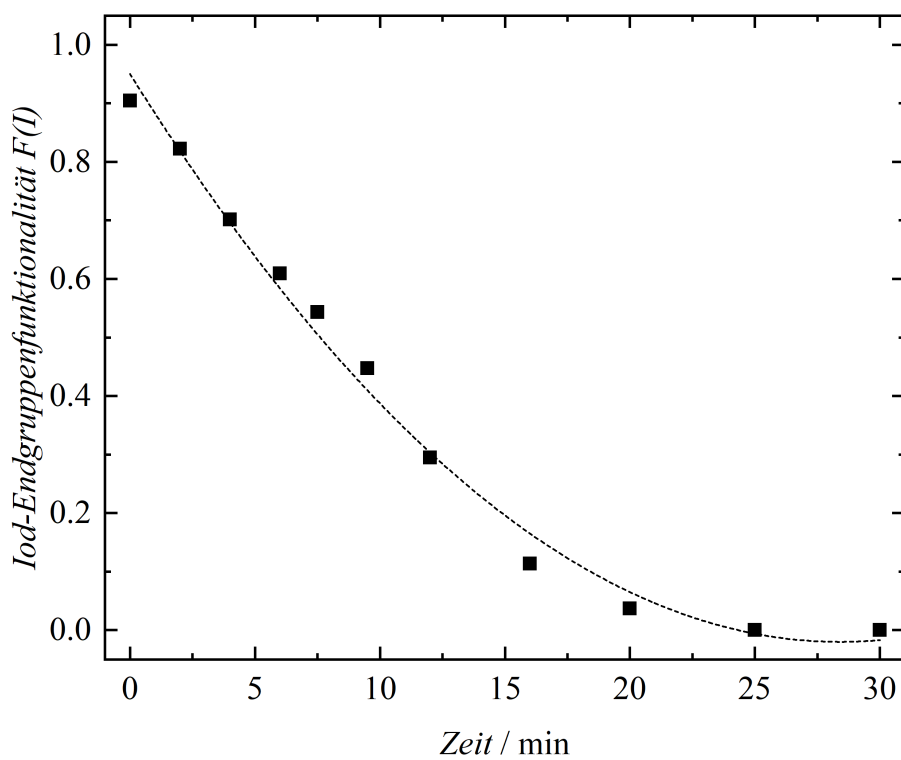


Abbildung 68: Abnahme der Iod-Endgruppenfunktionalität mit der Reaktionszeit

Der β -Phasenanteil wurde anschließend mittels FTIR-PAS nach Gleichung 1 bestimmt und in Abbildung 69 in Abhängigkeit von der mittels $^1\text{H-NMR}$ bestimmten Iod-Endgruppenfunktionalität dargestellt. Es zeigte sich, dass die Iod-Endgruppe bei der Kristallisation von PVDF mittels Fällung keinen positiven Einfluss auf den β -Phasenanteil hat. Es bildete sich sogar geringfügig mehr β -Phase bei einer geringen Iod-Endgruppenfunktionalität aus, jedoch kann dieses auch im Rahmen der Messunsicherheit liegen. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Iod-Endgruppe des PVDFs nicht zu einer vermehrten Ausbildung der β -Phase bei der Fällungskristallisation führt.

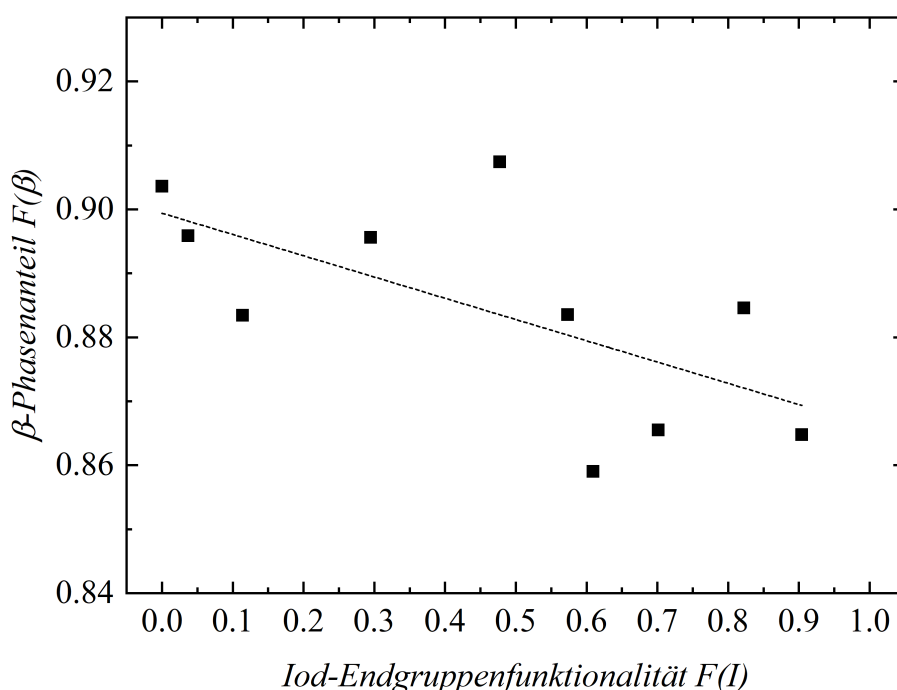


Abbildung 69: Abhängigkeit des β -Phasenanteils des PVDFs von der Iod-Endgruppenfunktionalität nach der Fällungskristallisation in MeOH mit $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$

5.3.4 Einfluss von PMMA im PVDF/PMMA Blend auf die β -Phase

Elashmawi et al. [58] zeigten bereits, dass PMMA in einem PVDF/PMMA Blend den Anteil der β -Phase bei der Kristallisation durch Verdampfen des Lösemittels erhöht: So soll in diesem Abschnitt untersucht werden, ob der Anteil an β -Phase bei der Fällungskristallisation ebenfalls durch PMMA erhöht werden kann.

Daher wurden verschiedene Blend Zusammensetzungen von PVDF/PMMA hergestellt und anschließend der Anteil der β -Phase mittels FTIR-PAS bestimmt. Um nur den direkten Einfluss von PMMA auf das PVDF zu untersuchen und keinen zusätzlichen Einfluss durch Ionen im

Fällungsmittel zu haben, wurden die Blends in MeOH ohne zusätzliche Zugabe von HCl oder anderen Ionenquellen gefällt. Nach dem Trocknen wurden die Proben mittels FTIR-PAS auf ihren β -Phasenanteil hin untersucht, dieses ist in Abbildung 70 dargestellt. Es wird deutlich, je mehr PMMA der Blend enthält, desto größer ist der Anteil an β -Phase. Jedoch ist diese Steigerung des β -Phasenanteils bei der Fällungskristallisation nur geringfügig, denn bei 23 Gew.-% PMMA werden ca. 4 % mehr β -Phase im Vergleich zum PVDF Homopolymer erhalten. Jedoch reduziert sich die Kristallinität durch das Blenden mit PMMA stark von ca. 63 % (PVDF Homopolymer) auf ca. 40 %.

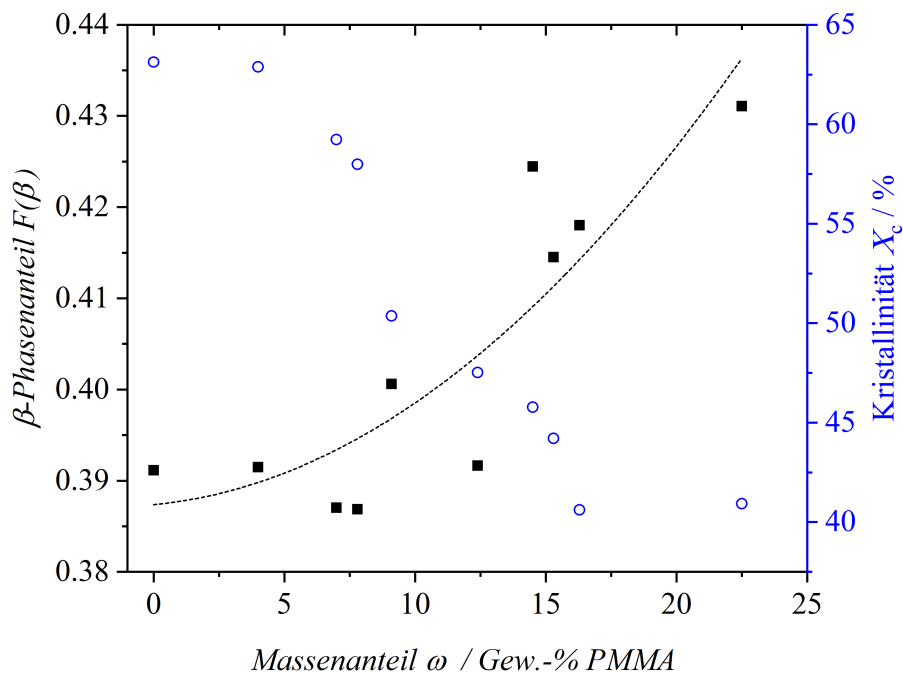


Abbildung 70: Abhängigkeit des β -Phasenanteils (schwarze Quadrate) und der Kristallinität X_c (blaue Kreise) des PVDFs vom Massenanteil ω des PMMA im PVDF/PMMA Blend

Es zeigt sich, dass PMMA einen positiven Effekt auf den bei der Fällungskristallisation gebildeten Anteil an β -Phase hat, jedoch ist der Effekt gering im Vergleich zum Einfluss der Ionenkonzentration des Fällungsmittels. Gleichzeitig wird jedoch auch die Kristallinität reduziert. Um eine hohe Kristallinität zu erhalten, sollte daher, wenn möglich mit PVDF Homopolymer gearbeitet werden, jedoch ist PVDF Homopolymer in der Kompatibilität mit anderen Materialien eingeschränkt.

5.3.5 Untersuchung der Schmelzenthalpie der β -Phase mit der Standard-DSC

In der Literatur wird diskutiert, ob 100 % kristalline β -Phase eine andere Schmelzenthalpie $\Delta H_{m,100\%}$ als die α -Phase aufweist. Prinzipiell könnte die β -Phase auf Grund der starken Wechselwirkung der Polymerketten untereinander eine höhere Schmelzenthalpie als die α -Phase aufweisen. In der oft zitierten Arbeit von Nakagawa et al. [114] findet sich ein $\Delta H_{m,100\%}$ von 104.5 bis 104.7 J·g⁻¹ für PVDF aus der Schmelze. Bei Costa et al. [117] findet man zwei relativ ähnliche Schmelzenthalpien für 100 % kristallines PVDF eine für α -phasiges PVDF von 93.04 J·g⁻¹ und eine für β -phasiges PVDF von 103.4 J·g⁻¹. In der Veröffentlichung von Gradys et al. [118] findet man im Vergleich dazu eine mehr als doppelt so hohe Schmelzenthalpie für 100 % kristallines β -phasiges PVDF von 219.7 J·g⁻¹. Dieser Wert wurde auch von Meereboer et al. [11] zur Bestimmung der Kristallinität von P2VP-*b*-PVDF-*b*-P2VP Blockcopolymeren verwendet. Diese doch sehr große Diskrepanz in der Literatur in Bezug auf $\Delta H_{m,100\%}$ der β -Phase soll in diesem Abschnitt mit den Ergebnissen der Fällungskristallisationsversuche genauer betrachtet werden.

Hierfür wurde PVDF Homopolymer in MeOH mit verschiedenen HCl Konzentrationen ausgefällt und sehr gründlich gewaschen, um alle HCl Reste, welche die DSC-Ergebnisse verfälschen könnten, zu entfernen. Verbleiben noch HCl Reste in der Probe, so adsorbiert Wasser, was zu einer zu hohen gemessenen spezifischen Schmelzenthalpie führt. Der DSC-Kurvenverlauf einer ungewaschenen Probe und im Vergleich dazu eine DSC-Kurve einer gründlich gewaschenen Probe sind in Abbildung 71 dargestellt. Auch ließ sich das adsorbierte Wasser im Rahmen dieser Arbeit mittels TGA-Analyse nachweisen. Es zeigt sich deutlich, dass die gemessene spezifische Schmelzenthalpie und die mittels Gleichung 10 bestimmte Kristallinität der ungewaschenen Probe deutlich größere Werte annimmt als die der gewaschenen Probe. Dieses zeigt deutlich, dass das mehrmalige Waschen von essenzieller Bedeutung ist, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.

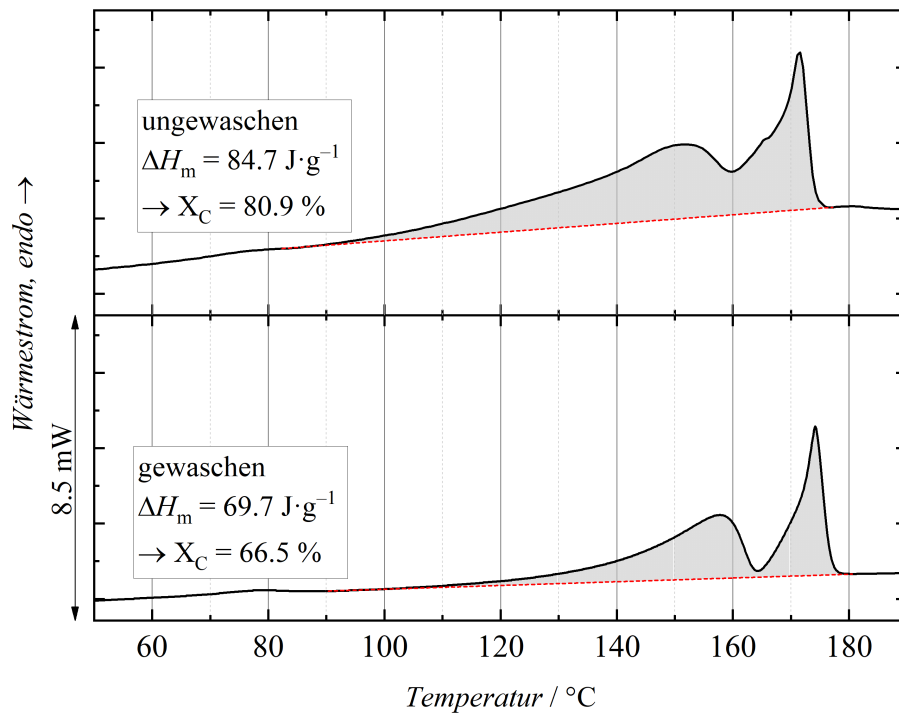


Abbildung 71: Vergleich der spezifischen Schmelzenthalpie ΔH_m und der Kristallinität X_C (bestimmt aus der Schmelzenthalpie eines 100 % kristallinen PVDFs $\Delta H_{m,100\%}$ von $104.7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ für α - und β -Phase) einer ungewaschenen und einer gewaschenen Probe des gleichen PVDF Homopolymers. Beide wurden zuvor in MeOH mit $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl gefällt.

Um zu überprüfen, ob die β -Phase im Vergleich zur α -Phase ein mehr als doppelt so hohes $\Delta H_{m,100\%}$ aufweist oder ob beide Phasen ein ähnliches $\Delta H_{m,100\%}$ aufweisen, wird die Kristallinität der Proben mit Gewichtung auf die Phasenanteile nach Gleichung 11 berechnet und verglichen.

Hierfür müssen zuerst die jeweiligen Phasenanteile mittels IR für jede Probe der Fällungsreihe bestimmt werden. Die HCl Konzentration, die dem Fällungsmittel MeOH zugegeben wurde, wurde von 0 bis $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ variiert. Die quantifizierten Phasenanteile sind gegen die zugehörigen HCl Konzentrationen $c(\text{HCl})$ in Abbildung 72 dargestellt. Es wird deutlich, dass der Phasenanteil der piezoelektrisch aktiven β - und γ -Phase mit der HCl Konzentration stetig ansteigt, während der α -Phasenanteil stetig abnimmt. Es findet sich auch ein γ -Phasenanteil zwischen 0 und 18 %. Da für die γ -Phase kein $\Delta H_{m,100\%}$ bekannt ist, wird diese bei den Berechnungen der β -Phase zugeschrieben.

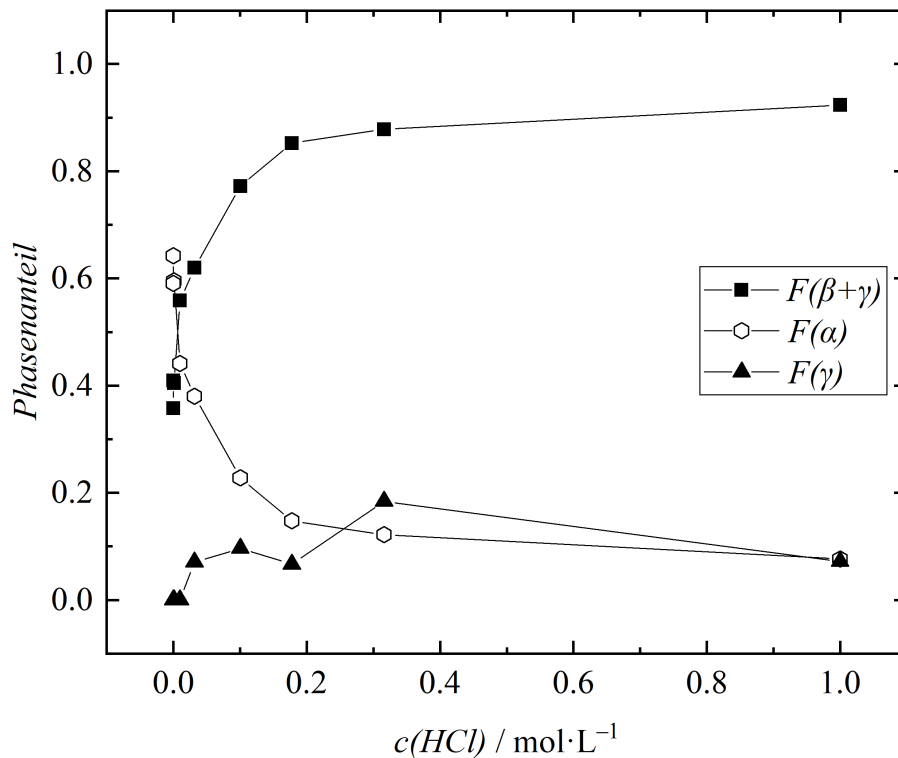


Abbildung 72: Verschiedene Phasenanteile der piezoelektrisch aktiven β - und γ -Phase und der nicht elektrisch aktiven α -Phase

In Abbildung 73 ist die Kristallinität der mittels Fällungskristallisation gewonnenen Proben mit Gewichtung auf die Phasenanteile gezeigt. Die Kristallinität wurde mit zwei unterschiedlichen Annahmen für die Schmelzenthalpie von 100 % kristallinem β -phasigem PVDF berechnet. Wird für 100 % kristalline β - und α -Phase die gleiche Schmelzenthalpie von $\Delta H_{m,100\%} = 104.7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ verwendet, so werden bei der Fällungskristallisation hohe Kristallinitäten von 58 bis 63 % erreicht, die unabhängig von der HCl Konzentration sind. Nimmt man für die β -Phase ein $\Delta H_{m,100\%}$ von $219.7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ und für die α -Phase ein $\Delta H_{m,100\%}$ von $104.7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ an und gewichtet diese entsprechend ihrer Phasenanteile nach Gleichung 11, so werden im Vergleich geringere Kristallinitäten erreicht, welche zusätzlich mit der HCl Konzentration abnehmen.

Eine Abnahme der Kristallinitäten bei der Fällungskristallisation mit der HCl Konzentration im MeOH ist jedoch nicht zu erwarten, da dieses eine drastische Reduzierung der Kristallinität durch die Umwandlung von α - zu β -Phase bedeuten würde. Daher lässt sich vermuten, dass 100 % kristalline α - und β -Phase keine so stark voneinander abweichende $\Delta H_{m,100\%}$ aufweisen. Dieser sehr interessante und noch nicht abschließend wissenschaftlich geklärte Disput könnte möglicherweise mittels optimierter XRD-Messungen geklärt werden, da mittels XRD sowohl der amorphe als auch der kristalline Anteil des Polymers über Integration des amorphen Halos und der Peaks in Relation zueinander bestimmt werden kann. Mittels XRD in Verbindung mit

den in diesem Abschnitt vorgestellten Messungen könnte dieser Disput abschließend geklärt werden.

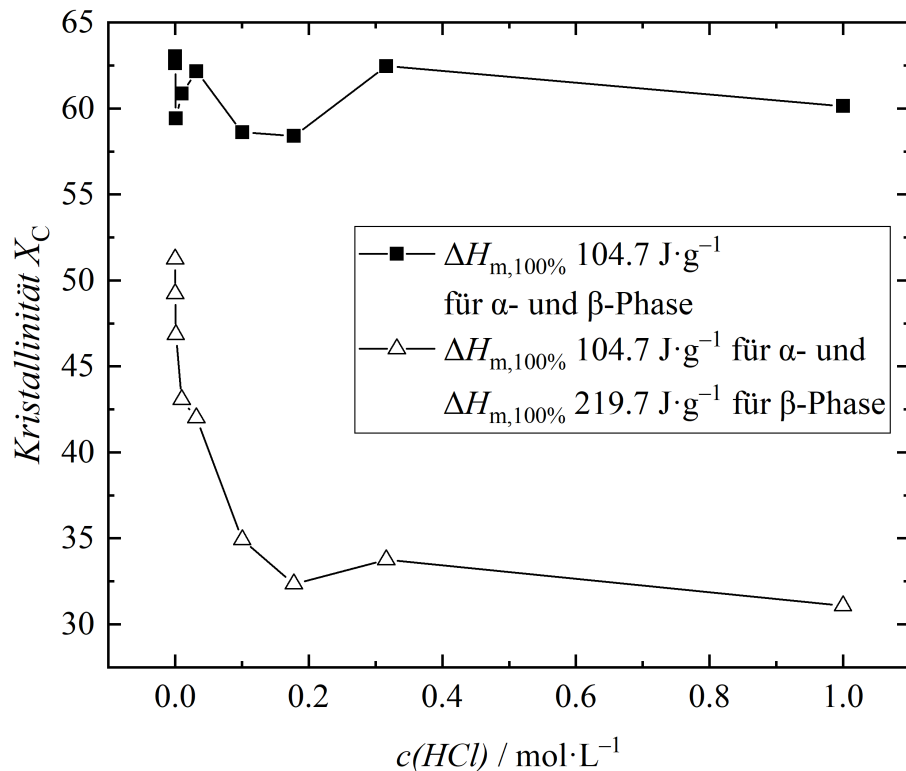


Abbildung 73: Kristallinität der mittels Fällung gewonnenen PVDF Homopolymere in Abhängigkeit von der dem Fällungsmittel MeOH zugesetzten HCl Konzentration $c(\text{HCl})$ unter der Annahme, dass 100 % kristallines α -phasiges und β -phasiges PVDF die gleiche Schmelzenthalpie von $104.7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ oder dass 100 % kristallines α -phasiges PVDF eine Schmelzenthalpie von $104.7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ und β -phasiges PVDF eine Schmelzenthalpie von $219.7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ aufweist.

5.3.6 β -Phasenbildung in Abhängigkeit vom Lösemittel

Es konnte in Abschnitt 5.3.2 gezeigt werden, dass die Ionenkonzentration, welche dem Fällungsmittel zugesetzt wurde, ein wichtiger Faktor in Bezug auf die Bildung der β -Phase ist. So soll in diesem Abschnitt untersucht werden, ob auch das Lösemittel einen Einfluss auf die Bildung der β -Phase hat.

Bei der Fällungskristallisation wird zuerst das Polymer in einem Lösemittel gelöst. Dabei liegt die Polymerkette ungeordnet und solvatisiert vor. Anschließend wird die Lösung von Polymer und Lösemittel unter Rühren in ein Fällungsmittel getropft, welches im Überschuss vorliegt.

Im Fällungsprozess werden die Lösemittelmoleküle, die das PVDF solvatisiert haben, von den Fällungsmittelmolekülen verdrängt. Im Rahmen dieser Arbeit wird vermutet, dass sich eine vorübergehende Grenzschicht zwischen dem Lösemittel und dem Fällungsmittel des PVDF/Lösemittel-Tröpfchens ausbildet, an der sich die Atome der PVDF Kette ausrichten können. Durch die Drehung um die C–C Einfachbindungen können sich alle Wasserstoff-Atome des PVDFs zu einer Seite der Grenzschicht ausrichten, während sich die Fluor-Atome zur anderen Seite ausrichten. Durch die Ausrichtung der PVDF Kette an der Grenzschicht entsteht die typische TTT Konformation der β -Phase. Um die Drehung um die C–C Einfachbindungen der PVDF Ketten zu vereinfachen, sollte die PVDF Kette so gestreckt wie möglich in dem Lösemittel vorliegen. [24]

Der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter ist dabei ein Maß für die Stärke der Wechselwirkungen des Lösemittels mit dem PVDF und damit dem hydrodynamischen Radius einer Polymerkette in Lösung. Je kleiner der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter von PVDF mit dem Lösemittel ist, umso mehr wird das Polymerknäuel im Lösemittel aufgeweitet [24]. Die Streckung der Polymerkette bzw. dessen Quellung sollte sich antiproportional zum Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter, wie in Abbildung 74 visualisiert, verhalten.

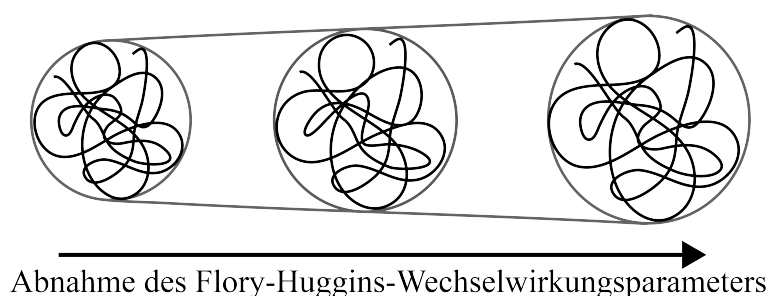


Abbildung 74: Visualisierung des Einflusses des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters $\chi_{\text{PVDF/Lösemittel}}$ auf den hydrodynamischen Radius der Polymerkette

Nach Nishiyama et al. [178] ist bekannt, dass PVDF durch langsames Verdunsten von Lösemitteln mit einem hohen Dipolmoment, wie Hexamethylphosphorsäuretriamid mehr β -Phase ausbildet. Bei Salimi et al. [180] findet sich eine ähnliche Überlegung für DMAc.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Lösemittel DMAc, Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO), N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), γ -Butyrolacton (GBL) und Aceton genutzt, um diese in Bezug auf die Bildung der β -Phase mittels FTIR-PAS zu untersuchen. Um den Einfluss des Dipolmomentes und des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters des

Lösemittels mit dem PVDF zu untersuchen, wurden die in Tabelle 20 aufgelisteten Lösemittel verwendet. DMAc, DMF, DMSO und NMP weisen sowohl ein hohes Dipolmoment als auch einen niedrigen Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter mit PVDF auf. Aceton hat das niedrigste Dipolmoment der Reihe und gleichzeitig einen positiven Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter mit PVDF. GBL weist das stärkste Dipolmoment aller in dieser Arbeit untersuchten Lösemittel auf. Jedoch hat GBL einen Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter mit PVDF von 0.

Tabelle 20: Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter $\chi_{\text{PVDF/Lösemittel}}$ und Dipolmomente μ der verwendeten Lösemittel [24]

Lösemittel	$\chi_{\text{PVDF/Lösemittel}}$ [181]	μ / D [182]
NMP	-1.5 (25 °C)	4.1
DMF	-1.5 (25 °C)	3.8
DMAc	-1.3 (25 °C)	3.7
DMSO	-1.0 (25 °C)	4.0
GBL	0.0 (25 °C)	4.3
Aceton	0.2 (90 °C) [183]	2.9

Das gleiche Homopolymer wurde in den verschiedenen Lösemitteln DMAc, DMF, DMSO, NMP, GBL und Aceton gelöst und in MeOH mit $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl ausgefällt. Die nach dem Waschen und Trocknen der Proben erhaltenen FTIR-PAS-Spektren sind in Abbildung 75 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Proben mit den Lösemitteln DMSO, DMF, NMP und DMAc eine hohe Intensität des β -Phasenpeaks und nur eine sehr geringe Intensität der α -Phasenpeaks aufzeigen. Im Vergleich dazu zeigen die FTIR-PAS-Spektren der Proben mit den Lösemitteln GBL und Aceton eine weniger stark ausgeprägte Intensität des β -Phasenpeaks und deutliche α -Phasenpeaks.

GBL ist zur Untersuchung des Einflusses des Dipolmomentes und des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters ein Schlüssellösemittel, da es das stärkste Dipolmoment aller in diesem Abschnitt untersuchten Lösemittel hat, jedoch gleichzeitig einen Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter mit PVDF von 0 aufweist. Auf Grund signifikanter α -Phasenpeaks im FTIR-PAS-Spektrum der Probe mit GBL scheint im Vergleich zum Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter das Dipolmoment keine oder nur eine untergeordnete Rolle zu spielen. [24]

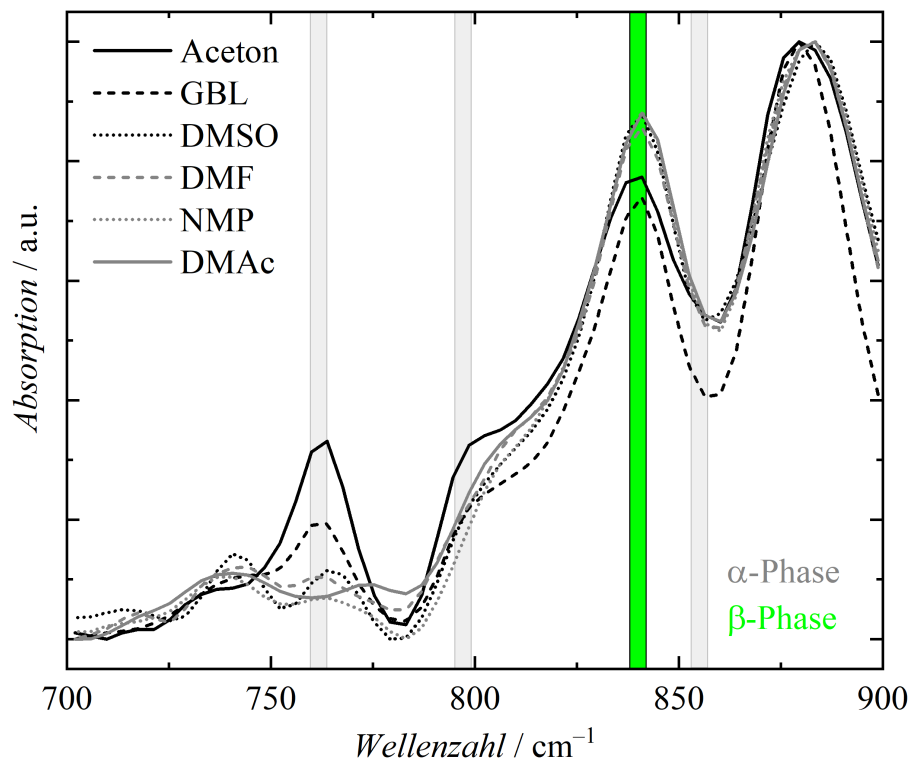


Abbildung 75: FTIR-PAS-Spektren von PVDF Homopolymer gelöst in verschiedenen Lösemitteln und der anschließenden Fällung in MeOH mit $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ [24]

Es zeigte sich bisher, dass die Ionenkonzentration, welche dem Fällungsmittel zugesetzt wurde, ein wichtiger Faktor in Bezug auf die Bildung der β -Phase ist. Als zweiter wichtiger Einflussparameter auf die β -Phasenausbildung zeigte sich die Wahl des Lösemittels und sein Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter. Die Ergebnisse der vermehrten β -Phasenausbildung bei Verwendung von Lösemitteln mit niedrigen Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter lassen sich damit erklären, dass eine starke Quellung der Polymerketten auftritt. Die starke Quellung ist mit einer vereinfachten Drehung um die C–C Einfachbindungen verbunden und somit ist die Ausrichtung der Polymerketten in β -Phase erleichtert. Diese Überlegungen führten zur Grenzflächentheorie [24], diese wird in Abschnitt 5.3.8 detaillierter vorgestellt.

5.3.7 Vergrößerung der Grenzschicht durch Versprühen

Es wird vermutet, dass sich das PVDF an der Grenzschicht zwischen Fällungsmittel und Lösungsmittel in β -Phase ausrichtet. Es wurde bereits gezeigt, dass der β -Phasenanteil von der

Ionenkonzentration des Fällungsmittels und der Quellungsfähigkeit des Lösemittels abhängt. Das Versprühen des gelösten Polymers in sehr feinen Tröpfchen in das Fällungsmittel sollte die Größe der Grenzflächengrenze signifikant erhöhen. Wenn die Grenzschicht für die Bildung der β -Phase wichtig ist, sollte mit einer vergrößerten Grenzschicht ein höherer β -Phasenanteil bei einer niedrigeren Ionenkonzentration im Fällungsmittel erhalten werden.

Um eine erhöhte Grenzschicht im Fällungsprozess des Polymers zu untersuchen, wurde in Zusammenarbeit mit J. Wiegmann vom Institut für Mechanische Verfahrenstechnik ein Versuchsaufbau entwickelt, um PVDF in Lösung zu versprühen. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 76 dargestellt und besteht aus einem Zerstäuber (Topas Atomizer Aerosolgenerator ATM 220), der an eine Waschflasche angeschlossen ist, die mit dem Fällungsmittel gefüllt ist. Zum Versprühen wurden 2 bar Druckluft verwendet.

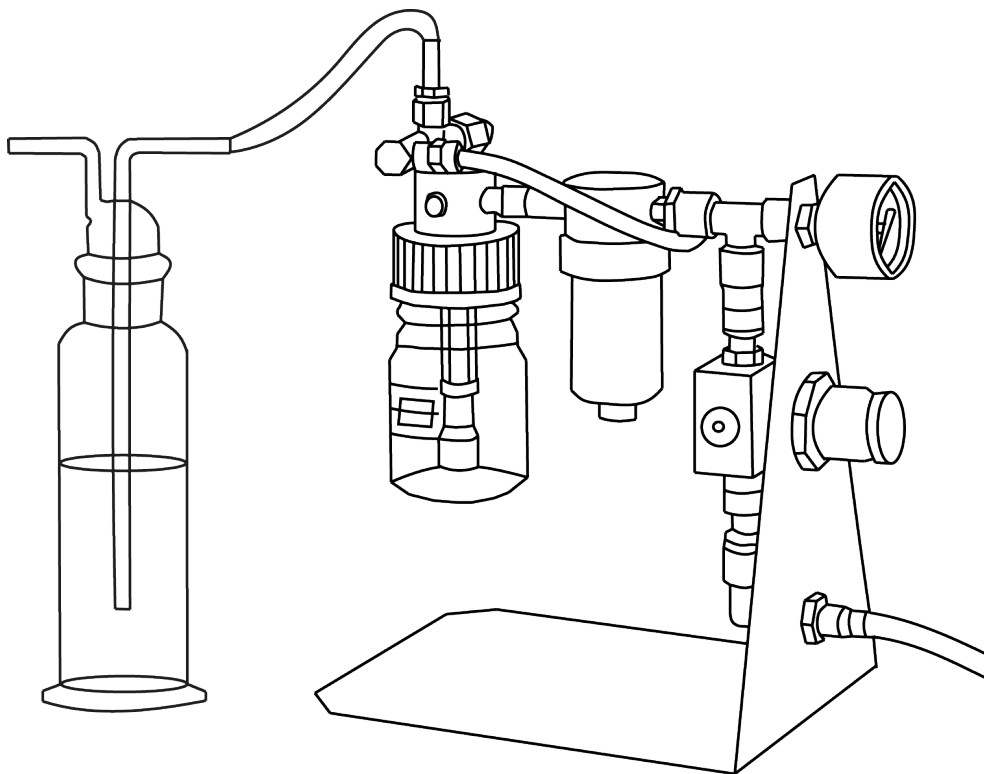


Abbildung 76: Der Versuchsaufbau besteht aus einem Topas Atomizer Aerosolgenerator ATM 220, der an eine Waschflasche angeschlossen ist, die mit dem Fällungsmittel gefüllt ist. Der Topas Atomizer Aerosol Generator ATM 220 ist in Anlehnung an [184] gezeichnet.

Das PVDF wurde in DMF (10 Gew.-%) gelöst und dann in die mit dem Fällungsmittel gefüllte Waschflasche gesprüht. Die ersten Versuche mit HCl und MeOH als Fällungsmittel zeigten nur geringfügig bessere Ergebnisse als in den Versuchen ohne Zerstäuber. Es wird angenommen,

dass HCl durch die Druckluft aus dem Methanol ausgetrieben wurde und somit die HCl-Konzentration während des Sprühprozesses abnahm. Das Ausgasen von HCl konnte während des Prozesses mit einem feuchten Indikatorpapier nachgewiesen werden. In den weiteren Versuchen wurde anstatt der HCl CaCl_2 dem Fällungsmittel MeOH zugesetzt, um dieses Problem zu vermeiden. Zusätzlich wurde MeOH in geringen Mengen während des Sprühvorgangs aus der Waschflasche ausgetrieben. Um dieses auszugleichen, wurde diese kleine Menge alle 10 Minuten aufgefüllt.

In den Experimenten mit unterschiedlichen CaCl_2 -Konzentrationen in MeOH stieg der Anteil der piezoelektrisch aktiven Phasen (β - und γ -Phase zusammen) signifikant beim Versprühen mit dem Atomizer an, dieses ist in Tabelle 21 tabellarisch dargestellt. Es konnte zum Beispiel für $0.032 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 in MeOH ein β - und γ -Phasenanteil von 93.1 % durch Versprühen der PVDF/DMF Lösung in das Fällungsmittel anstelle von 57.0 % durch tropfenweise Zugabe unter Rühren erhalten werden. Dieses zeigt deutlich, dass die Grenzschichtvergrößerung den Anteil der piezoelektrisch aktiven Phasen (β - und γ -Phase) signifikant erhöht.

Tabelle 21: Vergleich des α -, β - und γ -Phasenanteils $F(X)$ von PVDF aus Versprühungs-experimenten im Vergleich zur Fällungskristallisation.

Konzentration CaCl_2 in MeOH / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Atomizer			Fällungskristallisation		
	Phasenanteil / %			Phasenanteil / %		
	$F(\alpha)$	$F(\beta)$	$F(\gamma)$	$F(\alpha)$	$F(\beta)$	$F(\gamma)$
1	8.9	6.5	84.6	17.0	83.0	0.0
0.056	9.7	0.0	91.4	43.3	60.2	3.9
0.032	11.0	0.0	93.1	43.0	33.4	23.6

Durch experimentelle Unsicherheiten der IR-Messung und der Zerlegung der IR-Spektren führt die Quantifizierung der Phasenanteile nach Gleichung 2 und Gleichung 3 in Summe teilweise zu einer Gesamtkristallinität von über 100 %. Bei genauerer Betrachtung der IR-Spektren zeigt sich, dass bei dem Versprühen mit dem Atomizer jedoch meist γ -Phase anstatt von β -Phase gebildet wird. Die Ausbildung der γ -Phase beim Versprühen wird auch in XRD-Kurven, welche im Anhang in Abbildung 90 dargestellt sind, bestätigt. Die Entstehung der γ -Phase durch das Versprühen kann folgendermaßen erklärt werden: Die Grenzschicht der PVDF/DMF Tröpfchen mit dem Fällungsmittel bleibt auf Grund der sehr viel kleineren Tröpfchen beim Versprühen vermutlich kürzer bestehen als bei der Fällungskristallisation durch Zutropfen. Daher

kristallisiert das PVDF in der Konformation der γ -Phase ($T_3G^+T_3G^-$), bevor es sich vollständig an der Grenzschicht in β -Phase (TTT) ausrichten kann.

Auch zeigt sich in Tabelle 21, dass bei den Fällungsexperimenten der γ -Phasenanteil mit abnehmender $CaCl_2$ -Konzentration ebenfalls zunimmt. Dieses kann dadurch erklärt werden, dass bei niedriger Ionenkonzentration das E-Feld zwischen dem Fällungsmittel und dem PVDF/Lösemittel geringer ist und somit weniger weit in die PVDF/Lösemittel Tröpfchen hinein reicht. Durch das weniger starke E-Feld entsteht dann durch die unvollständige Ausrichtung in der $T_3G^+T_3G^-$ Konformation der γ -Phase. Mehr Details zur Grenzflächen-Theorie finden sich in Abschnitt 5.3.8.

Der piezoelektrische Effekt der γ -Phase ($T_3G^+T_3G^-$) ist zwar auf Grund dessen, dass sich jede vierte C–C Wiederholeinheit in gauche-Konformation befindet etwas schwächer als der piezoelektrische Effekt der β -Phase [2], jedoch sind aus der Literatur nur wenige Methoden [9] (z. B. durch Ton-Nanokomposite [2]) bekannt, die so hohe Anteile an γ -Phase liefern, so ist auch das Versprühen von hohem wissenschaftlichem Interesse.

5.3.8 Theorie zur Bildung der β -Phase durch Fällungskristallisation

Bei Härter et al. [24] findet man eine Theorie zur vermehrten Bildung der β -Phase durch das Ausrichten der PVDF Ketten an einer Grenzschicht während der Fällungskristallisation, welche dann genauer bei Lederle et al. [71] erläutert wird. Im Rahmen dieser Arbeit wird vermutet, dass während der Fällungskristallisation eine kurzfristig bestehende Grenzschicht zwischen dem Fällungsmittel und dem Lösemittel entsteht, so dass sich die PVDF Ketten an der Grenzschicht zwischen dem Fällungsmittel und dem Lösemittel ausrichten können. Bei Wolff et al. [185, 186] findet sich die Ausbildung von β -phasigem PVDF durch schnelle Expansion von überkritischem CO_2 (rapid expansion of supercritical solution). In diesem Zusammenhang ist es denkbar, dass sich das PVDF ebenfalls beim Expandieren aus dem überkritischen CO_2 an der Grenzschicht zwischen Luft und gerade noch flüssigen CO_2 in β -Phase orientiert und anschließend kristallisiert. Zusätzlich werden die PVDF Ketten beim Expandieren starken physikalischen Kräften ausgesetzt, was ebenfalls die Bildung der β -Phase fördert, da die TTT Konformation der β -Phase einer maximal gestreckten Kette [23] entspricht. Im Folgenden soll die Theorie der Ausrichtung der PVDF Ketten in TTT Konformation an der Grenzschicht von Fällungsmittel und Lösemittel genauer erläutert werden.

Beim Fällungsprozess wurde die PVDF Lösung tropfenweise in das mit einem Rührfisch gerührte Fällungsmittel MeOH mit $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl gegeben und nach dem Waschen und Trocknen wurden mittels FTIR-PAS-Analyse sehr hohe β -Phasenanteile gefunden. Es wurde in der vorliegenden Arbeit gezeigt, dass bei der Fällungskristallisation weder die kovalente Bindung der Blockcopolymere noch die Wechselwirkung von verschiedenen Polymeren im Blend für die vermehrte Ausbildung der β -Phase verantwortlich ist, denn ebenfalls zeigte PVDF Homopolymer beim Ausfällen in MeOH mit $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ über 90 % β -Phase. Es konnte in Abschnitt 5.3.2 gezeigt werden, dass die Ionenkonzentration des Fällungsmittels der entscheidende Faktor bei der β -Phasenbildung ist.

Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass PVDF Komposite durch die Zugabe von ladungstragenden oder partiell geladenen Füllstoffen eine erhöhte Menge an β -Phase zeigen, dieses wird durch die Wechselwirkung der partiell geladenen C–H oder C–F Bindungen des PVDFs mit den partiell geladenen Füllstoffen erklärt [4, 71–75]. Daher ist auch bei der in dieser Arbeit vorgestellten Fällungskristallisation eine Wechselwirkung mit den Ionen des Fällungsmittels wahrscheinlich, um eine erhöhte Menge an β -Phase auszubilden. Jedoch zeigen auch schon in MeOH ohne Ionenzugabe gefällte PVDF Proben ungefähr 40 % β -Phase. Dieses zeigt, dass die Fällungskristallisation und ihre Kristallisationsbedingungen für die Ausbildung der β -Phase verantwortlich sind.

Für die Fällungskristallisation werden zwei Lösungen hergestellt. Zum einen eine PVDF/DMAc Lösung und zum anderen das Fällungsmittel MeOH, welchem HCl zugesetzt ist. Nach dem vollständigen Lösen des PVDFs in einem Lösemittel liegen die PVDF Ketten, von den Lösemittelmolekülen solvatisiert, in einer ungeordneten Kettenanordnung also amorph vor. Bevor Fällungsmittel und Lösemittel zusammengegeben werden, liegen die Ionen von den MeOH solvatisiert und statistisch verteilt im MeOH vor. Die Solvatisierung der Ionen durch die MeOH Moleküle erfolgt aufgrund der elektrostatischen Kräfte zwischen den geladenen Ionen und den MeOH-Dipolen, auch Ion-Dipol-Wechselwirkung genannt.

Abbildung 77 zeigt den Zeitpunkt eines frisch in das Fällungsmittel gegebenen Tropfens der PVDF/DMAc Lösung. Wird die PVDF Lösung in das Fällungsmittel MeOH getropft, so beginnen sich die MeOH Moleküle und die DMAc Moleküle über H-Brückenbindungen zueinander auszurichten, durch die Ausrichtung beginnt sich zwischen dem Lösemittel DMAc und dem Fällungsmittel MeOH ein elektrisches Feld (E-Feld) auszubilden. Die Ionen im Fällungsmittel sind zum Zeitpunkt der Zugabe des PVDF/DMAc Tropfens in MeOH noch statistisch an der Grenzfläche zwischen MeOH und DMAc verteilt. Durch das erstarkende E-

Feld an der Grenzschicht zwischen den DMAc und den MeOH Molekülen werden Kationen an die Grenzschicht gezogen. Vereinzelt kann es bereits zu einer Wechselwirkung der durch DMAc Moleküle solvatisierten ungeordneten PVDF Kette mit den sich ausrichtenden Lösemittelmolekülen und mit Ionen im Fällungsmittel kommen. So beginnen sich bereits ein paar wenige PVDF Monomereinheiten der Kette durch Ion-Dipol-Wechselwirkung an der Grenzschicht durch Rotation um die C–C Einfachbindungen auszurichten.

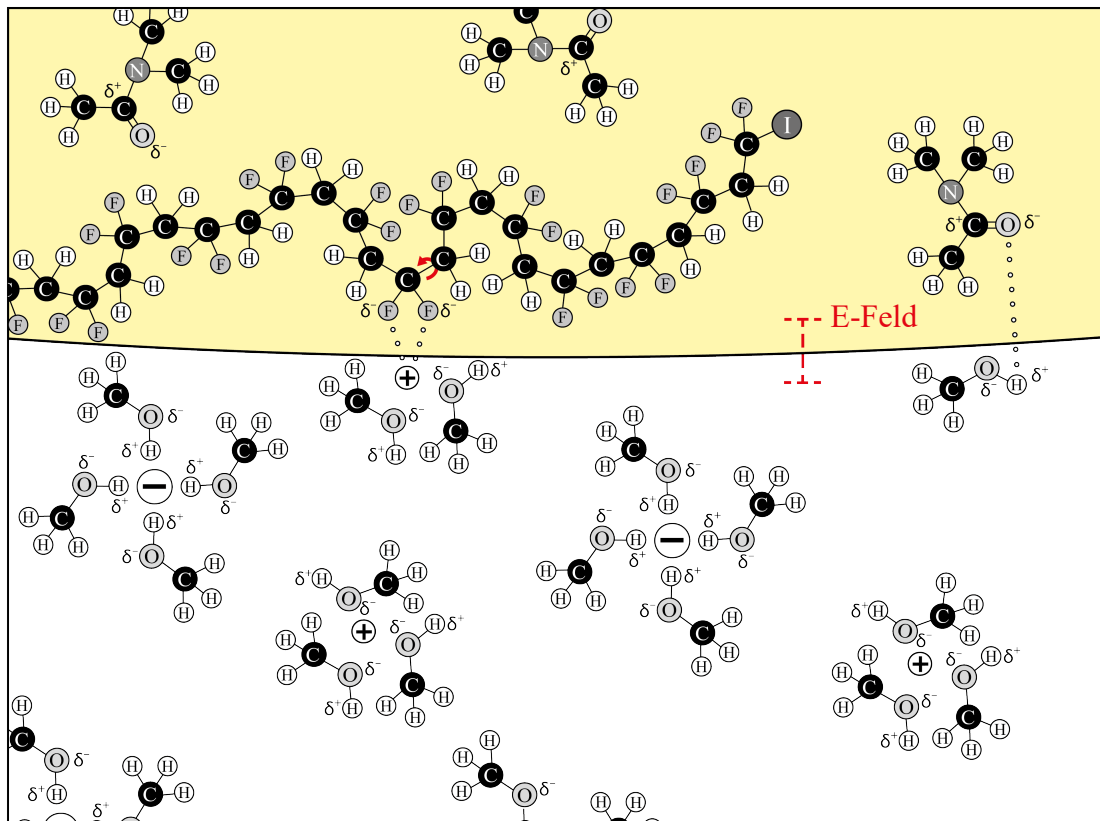


Abbildung 77: Grenzschichttheorie Teil 1 – PVDF/DMAc Lösemitteltropfen frisch in das Fällungsmittel gegeben

In Abbildung 78 ist gezeigt, dass die solvatisierten Kationen durch das erstarkende E-Feld zur Grenzschicht diffundieren, während die solvatisierten Anionen von der Grenzschicht abgestoßen werden und weiter in die MeOH Phase hinein diffundieren. Durch die Diffusion der Kationen zur Grenzschicht wird das E-Feld stärker und weitere PVDF Monomereinheiten der Kette richten sich durch Ion-Dipol-Wechselwirkung an der Grenzschicht durch Rotation um die C–C Einfachbindungen aus. Je mehr PVDF Monomereinheiten bereits ausgerichtet sind, desto stärker werden die Kationen zur Grenzschicht gezogen. Es handelt sich hierbei um einen sich selbst verstärkenden Prozess. Die Ausrichtung der PVDF Kette in die TTT-Konformation

der β -Phase könnte auch über die $T_3G^+T_3G^-$ -Konformation der γ -Phase erfolgen, dieses ist jedoch grafisch nicht dargestellt.

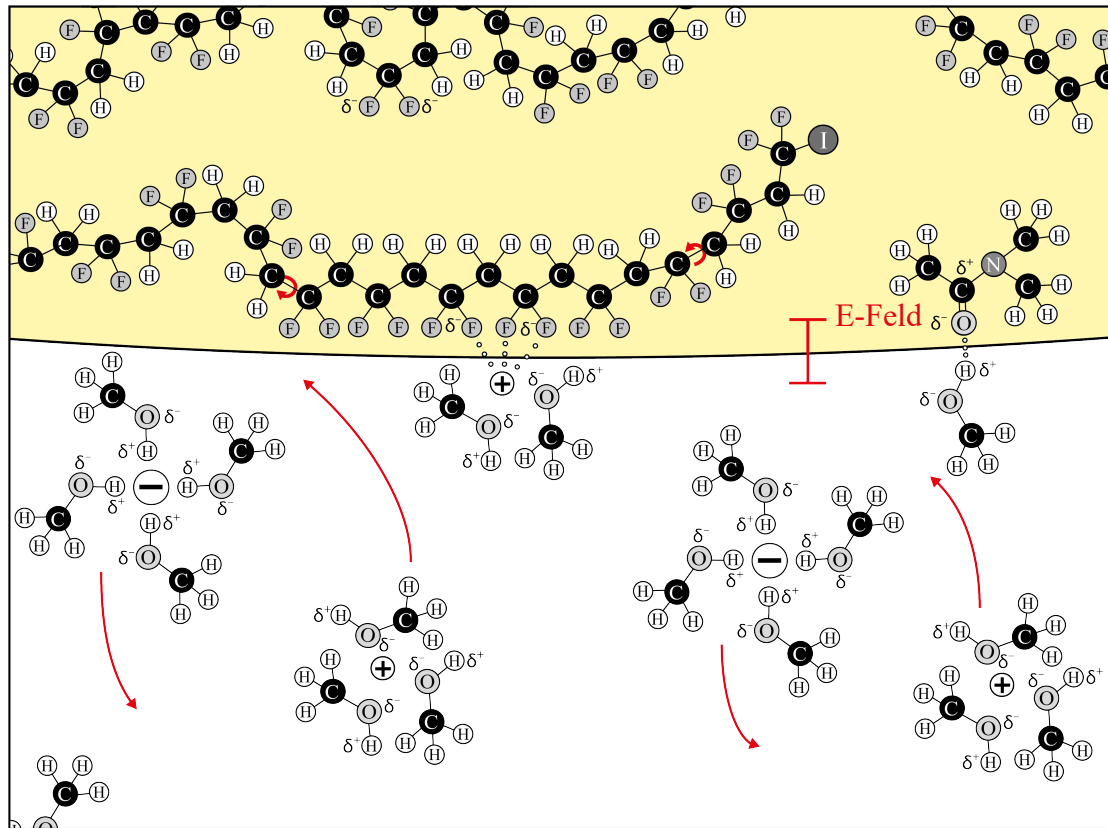


Abbildung 78: Grenzschichttheorie Teil 2 – Ausrichtung der PVDF Kette und der Ionen an der Grenzschicht

Dass das E-Feld an Stärke verliert je weiter sich die PVDF Ketten von der Grenzschicht entfernt befinden, spielt für die Bildung der β -Phase nur eine untergeordnete Rolle, denn nach der Orientierung der Grenzschicht nahen Ketten in der TTT Konformation der β -Phase können sich an diesen auch die von der Grenzschicht weiter entfernten PVDF Ketten ausrichten, dies ist in Abbildung 79 gezeigt. Bei der anschließenden Fixierung der Kristallisationskeime in β -Phase diffundieren die im Überschuss vorliegenden MeOH Moleküle zu der PVDF Kette und verdrängen nach und nach die DMAc Moleküle, welche die PVDF Kette zuvor solvatisiert haben. Ab einer kritischen Menge an MeOH Molekülen sind die intramolekularen Wechselwirkungen der PVDF Ketten stärker als die intramolekularen Wechselwirkungen der PVDF Ketten mit den MeOH/DMAc Molekülen und somit beginnt das PVDF zu kristallisieren. Durch das anschließende Diffundieren des Lösemittels DMAc aus den kristallisierenden PVDF Partikeln entsteht nach und nach ein β -phasiger PVDF Partikel.

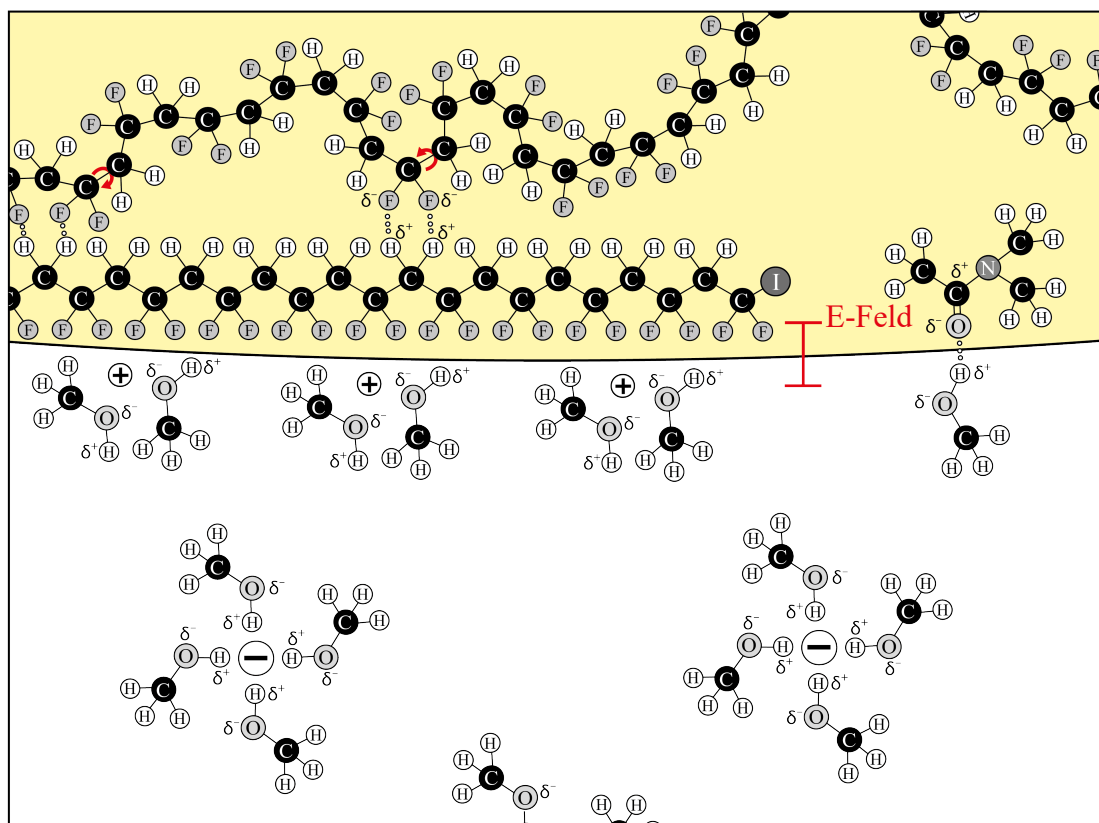


Abbildung 79: Grenzschichttheorie Teil 3 – Ausrichtung der nicht Grenzschicht nahen PVDF Ketten

Als zweiter wichtiger Faktor zur Erhöhung des β -Phasenanteils bei der Fällungskristallisation konnte das Lösemittel identifiziert werden. Hier zeigte sich, dass PVDF Homopolymer, welches in einem Lösemittel mit einem niedrigen Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter gelöst und anschließend mittels Fällungskristallisation in MeOH mit $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl gewonnen wurde, hohe β -Phasenanteile aufweisen. Mit abnehmenden Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter nimmt der hydrodynamische Radius der Polymere in Lösung zu. Durch die in Lösung aufgeweiteten Polymerknäule ist die Rotation der Monomere um die C–C Einfachbindungen und die Streckung entlang der Grenzschicht vereinfacht, was den vermehrten β -Phasenanteil erklärt. Diese Erkenntnis steht im Einklang mit der vorgestellten Grenzschichttheorie.

Bei dem Versprühen der PVDF/DMF Lösung konnte durch Verkleinerung der Tropfen und damit einer Vergrößerung der Grenzschicht die Bildung von sehr viel mehr piezoelektrisch aktiver Phase (β und γ) im Vergleich zu der tropfenweisen Zugabe bei niedrigerer Ionenkonzentration gefunden werden. Jedoch stellte sich heraus, dass bei den Versprühungsversuchen hauptsächlich γ -Phase gebildet wurde. Dieses lässt sich dadurch

erklären, dass sich die PVDF Ketten noch nicht vollständig in β -Phase drehen konnten bevor sie kristallisierten, da die Grenzschicht nicht ausreichend lange besteht. Es lässt sich vermuten, dass die Kristallisation beim Versprühen in kleinen Tröpfchen, durch die stark vergrößerte Grenzfläche und der somit verstärkten Diffusion der Löse- und Fällungsmittelmoleküle, schneller als bei den größeren Tropfen abläuft. Die Konformation der γ -Phase $T_3G^+T_3G^-$ stimmt bereits zu 75 % mit der TTT Konformation der β -Phase überein.

Es finden sich in der Literatur Quellen [4, 71–75] sowohl für die Wechselwirkung bei der Kristallisation des PVDFs mit partiell positiven als auch mit partiell negativen Füllstoffen, welche einen erhöhten Anteil an β -Phase aufweisen. Es können sowohl die partiell positiv geladenen Wasserstoffatome der C–H Bindungen des PVDFs mit negativ geladenen Füllstoffen als auch die partiell positiv geladenen Fluoratomatome der C–F Bindungen des PVDFs mit positiv geladenen Füllstoffen wechselwirken. Das Gleiche gilt grundsätzlich auch für die hier vorgestellte Grenzschichttheorie. Dies bedeutet, dass sich prinzipiell auch die Anionen an der Grenzschicht anreichern könnten und somit die Wasserstoffatome der C–H Bindungen des PVDFs mit diesen wechselwirken könnten und somit das PVDF in β -Phase ausrichten könnten [71]. Bei Vadzdar et al. [187] findet sich, dass sich die Anionen in einem Wasser/Dekan-System an der Grenzschicht anreichern, jedoch handelt es sich hierbei um ein anderes eventuell nicht vergleichbares System. In Rahmen dieser Arbeit wird jedoch davon ausgegangen, dass sich die Kationen an der Grenzschicht anreichern, da dieses durch die Wechselwirkung der Carbonyl-Gruppe des DMAcs mit dem MeOH begünstigt ist.

6 Ausblick

Zukünftig ist es interessant zu untersuchen, wie sich die Kettenfehler (Defekte und Verzweigungen) auf die Bildung der β -Phase aus der Schmelze auswirken. Es ist zu vermuten, dass eher die perfekteren Polymerketten zur Bildung der β -Phase neigen. Diese könnte mit weiteren SSA-Experimenten überprüft werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen den Schluss zu, dass die Bildung der γ -Phase von der Tropfengröße und der Rührgeschwindigkeit bei der Fällungskristallisation abhängig ist. Dies könnte mit einem Versuchsplan abgeklärt werden. Ebenso ist es interessant, mit weiteren Versprühungsexperimenten zu untersuchen, wie sich die Tröpfchengröße auf die β - und γ -Phasenausbildung auswirkt. Denn es zeigte sich, dass sich durch das Versprühen der PVDF/DMF Lösung zwar der Gesamtanteil der piezoelektrisch aktiven Phase (β - und γ -Phase) erhöhte, diese Erhöhung ist jedoch auf entstehende γ -Phase zurückzuführen. Vermutlich erhöht sich der γ -Phasenanteil mit Reduktion der Tropfengröße. Auch die Konzentration des PVDFs in der PVDF/DMF Lösung könnte die Ausbildung der kristallinen Phasen des PVDFs beeinflussen.

Es ist auch interessant zu untersuchen, welche Ionen sich an der Grenzschicht anlagern und somit für die vermehrte Bildung der β -Phase verantwortlich sind. Hier ist jedoch die Herausforderung, dass die Grenzschicht vermutlich nur eine sehr kurze Lebensdauer aufweist, da MeOH und DMAc miteinander mischbar sind. DMF und Wasser sind hingegen weniger gut miteinander mischbar und daher für zukünftige Grenzflächenexperimente vermutlich besser geeignet. Es ist jedoch auch möglich, dass es sich bei der Anlagerung der Ionen an der Grenzschicht um einen statistischen Prozess handelt, d. h. die Wechselwirkung des PVDF mit Kation oder Anion erfolgt zufällig. Nachfolgend dirigieren die bereits teilweise in β -Phase ausgerichteten PVDF Ketten die anderen Ionen der gleichen Art zur Grenzschicht.

Zudem ist es interessant ob PVDF, welches in einem E-Feld, z. B. zwischen einem Plattenkondensator ausgefällt wird, ebenfalls in β -Phase ohne Ionenzugabe kristallisiert.

Es wird diskutiert, ob die 100 % kristalline β -Phase eine mehr als doppelt so hohe Schmelzenthalpie als die 100 % kristalline α -Phase aufweist. Mittels XRD-Messungen könnte überprüft werden, ob sich die Kristallinität einer Probe in Abhängigkeit von der HCl Konzentration des Fällungsmittels reduziert. Anschließend sollte untersucht werden, ob die Schmelzenthalpie der 100 % kristallinen β -Phase aus den Ergebnissen bestimmt werden kann.

7 Verzeichnisse

7.1 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
\bar{x}	arithmetisches Mittel
\int	Integral
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius
$^1\text{H-NMR}$	Protonen Kernspinresonanzspektroskopie
4VP	4-Vinylpyridin
ΔH_m	spezifische Schmelzenthalpie
$\Delta H_{m,100\%}$	Schmelzenthalpie eines 100 % kristallinen Polymers
ΔT	Differenz zweier Schmelzpunktmaxima
ΔT_c	Breite des Kristallisationspeaks
ΔT_m	Breite des Schmelzpeak
ΔT_s	Fraktionierungsfenster
ΔT_U	Unterkühlung – Differenz von Schmelztemperatur und Kristallisationstemperatur
Δx	Fehler des Messwerts – Abweichung zum Wert
δ	Chemische Verschiebung
μ	Dipolmoment
ρ_c	Dichte der kristallinen Phase des Polymers
σ	Standardabweichung
σ_e	freie Oberflächenenergie der kristallinen Lamelle
φ	Volumenanteil
ω	Massenanteil
χ	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter; Chi-Parameter
X_C	Kristallinität

A

a_{PS}	Mark-Houwink Parameter a von Polystyrol
a_{PVDF}	Mark-Houwink Parameter a von Polyvinylidenfluorid
A- b -B- b -A	Triblockcopolymer – Polymer B, welches mit zwei Blöcken Polymer A kovalent gebunden ist

Aceton-d ₆	Deuteriertes Aceton
AHK	Aufheizkurve
AKK	Abkühlkurve
Å	Ångström

B

$b_{0.5}$	Halbwertsbreite
bzw.	beziehungsweise

C

c	Konzentration
ca.	circa
cal	Kalorie
CTA	Kettentransferreagenz

D

\bar{D}	Dispersität
d. h.	das heißt
D_I	erste Domäne – Probe vollständig geschmolzen
D_{II}	zweite Domäne – homogene Kristallisationskeime
D_{III}	dritte Domäne – Kristallisationskeime und Lamellenbildung
DMAc	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMF-d ₇	deuteriertes <i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO-d ₆	deuteriertes Dimethylsulfoxid
DSC	dynamischer Differenzkalorimetrie

E

E-Feld	elektrisches Feld
erg	Erg – 1 erg $1 \cdot 10^{-7}$ Joule
et al.	und andere

F

$F(I)$	Iod-Endgruppenfunktionalität
$F(\alpha)$	α -Phasenanteil des PVDFs
$F(\beta)$	β -Phasenanteil des PVDFs
$F(\beta+\gamma)$	Summe aus β und γ -Phasenanteil – piezoelektrisch aktive β - und γ -Phase des PVDFs
$F(\gamma)$	γ -Phasenanteil des PVDFs
FTIR-PAS	photoakustische Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

G

G^{\pm}	gauche \pm
g	Gramm
GBL	γ -Butyrolacton
Gew.-%	Gewichtsprozent
GHS	Globally Harmonized System of Classification
GPC	Größenausschluss-Chromatographie

H

h	Stunden
HOD	teilweise deuteriertes Wasser

I

I	Peakhöhe der Bande
IR	Infrarot
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie (International Union of Pure and Applied Chemistry)

J

J	Joule
---	-------

K

K	Kelvin
kV	Kilovolt

K_{α}	Absorptionskoeffizienten von IR-Schwingungen der α -Phase des PVDFs
K_{β}	Absorptionskoeffizienten von IR-Schwingungen der β -Phase des PVDFs
K_{PVDF}	Mark-Houwink Parameter K für PVDF
K_{PS}	Mark-Houwink Parameter K für PS

L

L	Liter
L	Langperiode ($l_a + l_c$)
l_a	Dicke der amorphen Schicht
l_c	Dicke der kristallinen Lamelle
ln	natürlicher Logarithmus
log	dekadischer Logarithmus

M

m	Meter
m	Masse
mA	Milliampere
MeOH	Methanol
MHz	Megahertz
min	Minute
MMA	Methacrylsäuremethylester
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
mol	Mol
M_w	Gewichtsmittel der Molmasse
mW	Milliwatt

N

N	Kettenlänge bzw. Anzahl der Monomereinheiten
n	Stoffmenge
$n(X)/n(Y)$	molares Verhältnis der Monomere X und Y im Blend oder Blockcopolymer
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
n-Oktan	Mischung der Isomere des Oktans

P

P2VP	Poly-2-Vinylpyridin
P4VP	Poly-4-Vinylpyridin
PAS	photoakustische Zelle
PE	Polyethylen
PE-HD	Polyethylen mit hoher Dichte (high density)
PE-LD	Polyethylen mit niedriger Dichte (low density)
PE-LLD	lineares Polyethylen mit sehr niedriger Dichte (linear low density)
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	Anteile pro Million (parts per million)
PS	Polystyrol
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVP	Polyvinylpyrrolidon
PZT	Blei-Zirkonat-Titanat

R

<i>R</i>	Auflösung
----------	-----------

S

S	Styrol
s.	siehe
SAXS	Kleinwinkel-Röntgenstreuung
SN	Selbstnukleierung
SSA	sukzessiver Selbstnukleation und Annealing
SSL	starke Entmischung (strong segregation limit)

T

T	Trans
T_C	Kristallisationstemperatur
T_{Cool}	Tiefsttemperatur der SSA-Zyklen
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
T_g	Glasübergangstemperatur
TGA	thermogravimetrische Analyse

T_m	Schmelztemperatur
$T_{m,100\%}$	Gleichgewichtsschmelztemperatur eines unendlich dicken 100% kristallinen Kristalls
TrFE	Polytrifluoroethylen
T_s	Annealingtemperatur
$T_{s,1}$	Erste Annealingtemperatur
$T_{s,ideal}$	Ideale erste Annealingtemperatur
$T_{s,i}$	Annealingtemperatur des SSA-Zyklus i

U

UV	Ultraviolettstrahlung
----	-----------------------

V

VDF	Vinylidenfluorid
V	Volumen
Vol.-%	Volumenprozent

W

w	Peak-Basisbreite
WSL	Schwache Entmischung (weak segregation limit)

X

XRD	Röntgendiffraktometrie
-----	------------------------

Z

z. B.	zum Beispiel
-------	--------------

7.2 Literaturverzeichnis

- [1] A. J. Lovinger, *Macromolecules*, **1982**, *15* (1), 40 – 44, DOI: 10.1021/ma00229a008
- [2] A. C. Lopes, C. M. Costa, C. J. Tavares, I. C. Neves, S. Lanceros-Mendez, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, *115* (37), 18076 – 18082, DOI: 10.1021/jp204513w
- [3] Z. Chen, Y. Shen, N. Xi, X. Tan, *Smart Materials and Structures*, **2007**, *16* (2), 262-271, DOI: 10.1088/0964-1726/16/2/S10
- [4] S. Abdalla, A. Obaid, F. M. Al-Marzouki, *Results in Physics*, **2016**, *6*, 617 – 626, DOI: 10.1016/j.rinp.2016.09.003
- [5] A. V. Shirinov, W. K. Schomburg, *Sensors and Actuators A: Physical*, **2008**, *142* (1), 48 – 55, DOI: 10.1016/j.sna.2007.04.002
- [6] P. Wierach, A. Schönecker, in *Adaptronic Congress 2005*, Bauweise und Anwendung von Piezokompositen in der Adaptronik, Göttingen, **2005**
- [7] M. Gall, *Experimentelle und numerische Untersuchung zur Lebensdauer von flächigen piezokeramischen Sensor-/Aktor-Modulen*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2012**
- [8] A. Rodríguez, in *DOMINGHAUS - Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*, Synthetische Kunststoffe, VDI-Buch, (Hg.: P. Elsner, P. Eyerer, T. Hirth), Springer, Berlin, Heidelberg, Aufl. 8, **2012**, ISBN: 9783642161728
- [9] P. Martins, A. C. Lopes, S. Lanceros-Mendez, *Progress in Polymer Science*, **2014**, *39* (4), 683 – 706, DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006
- [10] N. Golzari, J. Adams, S. Beuermann, *Polymers*, **2017**, *9* (8), 306, DOI: 10.3390/polym9080306
- [11] N. L. Meereboer, I. Terzić, S. Saidi, D. Hermida Merino, K. Loos, *ACS Macro Letters*, **2018**, *7* (7), 863 – 867, DOI: 10.1021/acsmacrolett.8b00418
- [12] *IUPAC – Compendium of Chemical Terminology: Online Version (2019)* (Hg.: A. D. McNaught, A. Wilkinson), Blackwell Scientific Publications, Oxford, 2. Aufl., **1997**, ISBN: 0967855098
- [13] B. Lu, K. Lamnawar, A. Maazouz, H. Zhang, *Soft Matter*, **2016**, *12* (13), 3252 – 3264, DOI: 10.1039/c5sm02659h
- [14] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Annual Review of Physical Chemistry*, **1990**, *41* (1), 525 – 557, DOI: 10.1146/annurev.pc.41.100190.002521
- [15] F. Liu, N. A. Hashim, Y. Liu, M. M. Abed, K. Li, *Journal of Membrane Science*, **2011**, *375* (1-2), 1 – 27, DOI: 10.1016/j.memsci.2011.03.014
- [16] B. Ameduri, *Chemical reviews*, **2009**, *109* (12), 6632 – 6686, DOI: 10.1021/cr800187m

- [17] J. Inderherbergh, *Ferroelectrics*, **1991**, 115 (4), 295 – 302, DOI: 10.1080/00150193.1991.11876614
- [18] G. Kang, Y. Cao, *Journal of Membrane Science*, **2014**, 463, 145 – 165, DOI: 10.1016/j.memsci.2014.03.055
- [19] H. Kawai, *Japanese Journal of Applied Physics*, **1969**, 8 (7), 975 – 976, DOI: 10.1143/JJAP.8.975
- [20] K. Nakamura, Y. Wada, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, **1971**, 9 (1), 161 – 173, DOI: 10.1002/pol.1971.160090111
- [21] E. Fukada, *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, **2000**, 47 (6), 1277 – 1290, DOI: 10.1109/58.883516
- [22] A. J. Lovinger, *Science*, **1983**, 220 (4602), 1115 – 1121, DOI: 10.1126/science.220.4602.1115
- [23] C. Shimanuki, Y. Matsuta, R. Fujita, J. Kumaki, *ACS omega*, **2018**, 3 (4), 3983 – 3990, DOI: 10.1021/acsomega.8b00325
- [24] C. Härter, S. Beuermann, in *Tagungsband – 3. Niedersächsisches Symposium Materialtechnik*, Erhöhung des Anteils der β -Phase von PVDF mittels Fällungskristallisation, Fortschrittsberichte der Materialforschung und Werkstofftechnik / Bulletin of Materials Research and Engineering, Band: 7, (Hg.: Clausthaler Zentrum für Materialtechnik), Shaker, Aachen, 1. Aufl., **2019**, ISBN: 9783844064711
- [25] K. H. Oshima, T. T. Evans-Strickfaden, A. K. Highsmith, E. W. Ades, *Biologicals*, **1996**, 24 (2), 137 – 145, DOI: 10.1006/biol.1996.0018
- [26] S. P. Nunes, K. V. Peinemann, *Journal of Membrane Science*, **1992**, 73 (1), 25 – 35, DOI: 10.1016/0376-7388(92)80183-K
- [27] H. Wang, Z. Liu, E. Wang, R. Yuan, D. Gao, X. Zhang, Y. Zhu, *Applied Surface Science*, **2015**, 332, 518 – 524, DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.01.213
- [28] H. L. W. Chan, S. T. Lau, K. W. Kwok, Q. Q. Zhang, Q. F. Zhou, C. L. Choy, *Sensors and Actuators A: Physical*, **1999**, 75 (3), 252 – 256, DOI: 10.1016/S0924-4247(99)00076-X
- [29] G. Mader, H. Meixner, *Sensors and Actuators A: Physical*, **1990**, 22 (1-3), 503 – 507, DOI: 10.1016/0924-4247(89)80024-X
- [30] P. C. A. Hammes, P. P. L. Regtien, *Sensors and Actuators A: Physical*, **1992**, 32 (1-3), 396 – 402, DOI: 10.1016/0924-4247(92)80019-Y
- [31] S. Kärki, J. Lekkala, *Journal of Medical Engineering & Technology*, **2009**, 33 (7), 551 – 558, DOI: 10.1080/03091900903067424

- [32] Y. Chen, L. Wang, W. H. Ko, *Sensors and Actuators A: Physical*, **1990**, 23 (1-3), 879 – 882, DOI: 10.1016/0924-4247(90)87051-J
- [33] G. Roopa Manjunatha, K. Rajanna, D. R. Mahapatra, M. M. Nayak, U. M. Krishnaswamy, R. Srinivasa, *Journal of clinical monitoring and computing*, **2013**, 27 (6), 647 – 657, DOI: 10.1007/s10877-013-9486-x
- [34] Y. Fu, H. He, T. Zhao, Y. Dai, W. Han, J. Ma, L. Xing, Y. Zhang, X. Xue, *Nano-Micro Letters*, **2018**, 10 (4), 76, DOI: 10.1007/s40820-018-0228-y
- [35] F. Harnisch, N. Kroemer, W. Manthey, *Sensors and Actuators A: Physical*, **1991**, 26 (1-3), 549 – 552, DOI: 10.1016/0924-4247(91)87047-7
- [36] Z. Cheng, Q. Zhang, J. Su, M. E. Tahchi, in *Piezoelectric and acoustic materials for transducer applications*, Electropolymers for Mechatronics and Artificial Muscles, (Hg.: A. Safari, E. K. Akdoğan), Springer-Verlag, Boston, 1. Aufl., **2008**, ISBN: 9780387765402
- [37] D. H. Kim, H. Y. Hwang, S. S. Kim, *Composite Structures*, **2019**, 207, 223 – 231, DOI: 10.1016/j.compstruct.2018.09.069
- [38] W. Li, Q. Meng, Y. Zheng, Z. Zhang, W. Xia, Z. Xu, *Applied Physics Letters*, **2010**, 96 (19), 192905, DOI: 10.1063/1.3428656
- [39] Y. Zhang, Q. Chi, L. Liu, T. Zhang, C. Zhang, Q. Chen, X. Wang, Q. Lei, *ACS Applied Energy Materials*, **2018**, 1 (11), 6320 – 6329, DOI: 10.1021/acsaem.8b01306
- [40] A. J. Lovinger, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **1980**, 18 (4), 793 – 809, DOI: 10.1002/pol.1980.180180412
- [41] W. W. Doll, J. B. Lando, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, **1970**, 4 (4), 889 – 896, DOI: 10.1080/00222347008217130
- [42] D. Yang, Y. Chen, *Journal of Materials Science Letters*, **1987**, 6 (5), 599 – 603, DOI: 10.1007/BF01739296
- [43] A. Gradys, P. Sajkiewicz, S. Adamovsky, A. Minakov, C. Schick, *Thermochimica Acta*, **2007**, 461 (1), 153 – 157, DOI: 10.1016/j.tca.2007.05.023
- [44] A. J. Lovinger, *Polymer*, **1981**, 22 (3), 412 – 413, DOI: 10.1016/0032-3861(81)90058-6
- [45] P. Sajkiewicz, A. Wasiak, Z. Gocłowski, *European Polymer Journal*, **1999**, 35 (3), 423 – 429, DOI: 10.1016/S0014-3057(98)00136-0
- [46] S. Lanceros-Méndez, J. F. Mano, A. M. Costa, V. H. Schmidt, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, **2001**, 40 (3-4), 517 – 527, DOI: 10.1081/MB-100106174

- [47] B. Mohammadi, A. A. Yousefi, S. M. Bellah, *Polymer Testing*, **2007**, *26* (1), 42 – 50, DOI: 10.1016/j.polymertesting.2006.08.003
- [48] M. Sharma, G. Madras, S. Bose, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2014**, *16* (28), 14792 – 14799, DOI: 10.1039/c4cp01004c
- [49] Y. Tang, Y. Lin, H. Lin, C. Li, B. Zhou, X. Wang, *Membranes*, **2020**, *10* (3), DOI: 10.3390/membranes10030038
- [50] L. Ruan, X. Yao, Y. Chang, L. Zhou, G. Qin, X. Zhang, *Polymers*, **2018**, *10* (3), DOI: 10.3390/polym10030228
- [51] C. Ribeiro, V. Sencadas, J. L. G. Ribelles, S. Lanceros-Méndez, *Soft Materials*, **2010**, *8* (3), 274 – 287, DOI: 10.1080/1539445X.2010.495630
- [52] S. Chen, X. Li, K. Yao, F. E. H. Tay, A. Kumar, K. Zeng, *Polymer*, **2012**, *53* (6), 1404 – 1408, DOI: 10.1016/j.polymer.2012.01.058
- [53] X. Zhang, J. Tong, H. Zhu, Z. Wang, L. Zhou, S. Wang, T. Miyashita, M. Mitsuishi, G. Qin, *Journal of Materials Chemistry C*, **2017**, *5* (21), 5055 – 5062, DOI: 10.1039/C7TC00517B
- [54] V. F. Cardoso, G. Minas, C. M. Costa, C. J. Tavares, S. Lanceros-Mendez, *Smart Materials and Structures*, **2011**, *20* (8), 87002, DOI: 10.1088/0964-1726/20/8/087002
- [55] T. Nishi, T. T. Wang, *Macromolecules*, **1975**, *8* (6), 909 – 915, DOI: 10.1021/ma60048a040
- [56] M. Li, N. Stingelin, J. J. Michels, M. Spijkman, K. Asadi, K. Feldman, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw, *Macromolecules*, **2012**, *45* (18), 7477 – 7485, DOI: 10.1021/ma301460h
- [57] C. Leonard, J. L. Halary, L. Monnerie, *Macromolecules*, **1988**, *21* (10), 2988 – 2994, DOI: 10.1021/ma00188a016
- [58] I. S. Elashmawi, N. A. Hakeem, *Polymer Engineering and Science*, **2008**, *48* (5), 895 – 901, DOI: 10.1002/pen.21032
- [59] R. Gregorio, JR, N. Chaves Pereira de Souza Nociti, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **1995**, *28* (2), 432 – 436, DOI: 10.1088/0022-3727/28/2/028
- [60] R. Gregorio, JR, M. Cestari, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **1994**, *32* (5), 859 – 870, DOI: 10.1002/polb.1994.090320509
- [61] W. Ma, J. Zhang, S. Chen, X. Wang, *Applied Surface Science*, **2008**, *254* (17), 5635 – 5642, DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.03.012
- [62] Z. Huang, J. Jiang, G. Xue, D. Zhou, *Chinese Journal of Polymer Science*, **2019**, *37* (1), 94 – 100, DOI: 10.1007/s10118-019-2177-4

- [63] A. Tawansi, S. I. Badr, M. Abdelaziz, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, **2003**, 217 (1), 57 – 63, DOI: 10.1177/146442070321700107
- [64] G. Zhong, L. Zhang, R. Su, K. Wang, H. Fong, L. Zhu, *Polymer*, **2011**, 52 (10), 2228 – 2237, DOI: 10.1016/j.polymer.2011.03.024
- [65] Y. Li, A. Kaito, *Macromolecular Rapid Communications*, **2003**, 24 (3), 255 – 260, DOI: 10.1002/marc.200390037
- [66] Y. Li, A. Kaito, *Polymer*, **2003**, 44 (26), 8167 – 8176, DOI: 10.1016/j.polymer.2003.10.014
- [67] Q. Gao, J. I. Scheinbeim, *Macromolecules*, **2000**, 33 (20), 7564 – 7572, DOI: 10.1021/ma000111i
- [68] B. Neese, Y. Wang, B. Chu, K. Ren, S. Liu, Q. M. Zhang, C. Huang, J. West, *Applied Physics Letters*, **2007**, 90 (24), 242917, DOI: 10.1063/1.2748076
- [69] Z. Li, Y. Wang, Z. Cheng, *Applied Physics Letters*, **2006**, 88 (6), 62904, DOI: 10.1063/1.2170425
- [70] V. S. D. Voet, D. Hermida-Merino, G. ten Brinke, K. Loos, *RSC Advances*, **2013**, 3 (21), 7938 – 7946, DOI: 10.1039/C3RA40365C
- [71] F. Lederle, C. Härter, S. Beuermann, *Journal of Fluorine Chemistry*, **2020**, 234, 109522, DOI: 10.1016/j.jfluchem.2020.109522
- [72] Y. Wu, S. L. Hsu, C. Honeker, D. J. Bravet, D. S. Williams, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2012**, 116 (24), 7379 – 7388, DOI: 10.1021/jp3043494
- [73] M. S. Sebastian, A. Larrea, R. Gonçalves, T. Alejo, J. L. Vilas, V. Sebastian, P. Martins, S. Lanceros-Mendez, *RSC Advances*, **2016**, 6 (114), 113007 – 113015, DOI: 10.1039/C6RA24356H
- [74] H. S. Mohanty, Ravikant, A. Kumar, P. K. Kulriya, R. Thomas, D. K. Pradhan, *Materials Chemistry and Physics*, **2019**, 230, 221 – 230, DOI: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2019.03.055
- [75] P. Martins, C. M. Costa, M. Benelmekki, G. Botelho, S. Lanceros-Mendez, *CrystEngComm*, **2012**, 14 (8), 2807 – 2811, DOI: 10.1039/C2CE06654H
- [76] W. Abitz, O. Gerngross, K. Herrmann, *Naturwissenschaften*, **1930**, 18 (34), 754 – 755, DOI: 10.1007/BF01493349
- [77] A. Keller, *Die Makromolekulare Chemie*, **1959**, 34 (1), 1 – 28, DOI: 10.1002/macp.1959.020340101

- [78] A. Keller, *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, **1957**, 2 (21), 1171 – 1175, DOI: 10.1080/14786435708242746
- [79] A. Keller, *Polymer*, **1962**, 3, 393 – 421, DOI: 10.1016/0032-3861(62)90094-0
- [80] P. H. Till, *Journal of Polymer Science*, **1957**, 24 (106), 301 – 306, DOI: 10.1002/pol.1957.1202410616
- [81] S. Wu, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **1987**, 25 (3), 557 – 566, DOI: 10.1002/polb.1987.090250308
- [82] R. P. Wool, *Macromolecules*, **1993**, 26 (7), 1564 – 1569, DOI: 10.1021/ma00059a012
- [83] C. J. Kuo, W. L. Lan, in *Advances in filament yarn spinning of textiles and polymers*, Gel spinning of synthetic polymer fibres, Woodhead Publishing series in textiles, Nr. 150, (Hg.: D. Zhang), Woodhead Publishing, Amsterdam, 1. Aufl., **2014**, ISBN: 9780857094995
- [84] S. Wu, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **1989**, 27 (4), 723 – 741, DOI: 10.1002/polb.1989.090270401
- [85] S. Rastogi, A. E. Terry, in *Interphases and mesophases in polymer crystallization I*, Morphological implications of the interphase bridging crystalline and amorphous regions in semi-crystalline polymers, Advances in polymer science, Vol. 180, (Hg.: D. C. Bassett, G. Allegra), Springer, Berlin Heidelberg, **2005**, ISBN: 9783540315759
- [86] G. W. Ehrenstein, *Polymer Werkstoffe: Struktur – Eigenschaften – Anwendung*, Carl Hanser Verlag, München, 3. Aufl., **2011**, ISBN: 9783446422834
- [87] F. Brandl, *Halbkontinuierliche Iod-Transfer-Emulsionspolymerisation von Vinylidenfluorid: Von der Prozessoptimierung und dem kinetischen Verständnis bis hin zur Synthese von Kern/Schalen-Partikeln*, Papierflieger, Clausthal-Zellerfeld, **2019**, ISBN: 9783869487021
- [88] W. Su, *Principles of Polymer Design and Synthesis*, Vol. 82, Berlin Heidelberg, 1. Aufl., **2013**, ISBN: 9783642387302
- [89] T. Yamamoto, *Polymer*, **2009**, 50 (9), 1975 – 1985, DOI: 10.1016/j.polymer.2009.02.038
- [90] G. Menges, E. Haberstroh, W. Michaeli, E. Schmachtenberg, *Menges Werkstoffkunde Kunststoffe*, Carl Hanser Fachbuchverlag, München, 6. Aufl., **2011**, ISBN: 9783446427624
- [91] Y. Li, Z. Wang, T. He, *Crystals*, **2017**, 7 (4), 115, DOI: 10.3390/cryst7040115
- [92] W. Ma, H. Yuan, X. Wang, *Membranes*, **2014**, 4 (2), 243 – 256, DOI: 10.3390/membranes4020243

- [93] E. A. Men'shikov, A. V. Bol'shakova, I. V. Yaminskii, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, **2009**, 45 (3), 295 – 299, DOI: 10.1134/S2070205109030058
- [94] L. Leibler, *Macromolecules*, **1980**, 13 (6), 1602 – 1617, DOI: 10.1021/ma60078a047
- [95] M. J. Fasolka, A. M. Mayes, *Annual Review of Materials Research*, **2001**, 31 (1), 323 – 355, DOI: 10.1146/annurev.matsci.31.1.323
- [96] R. M. Van Horn, M. R. Steffen, D. O'Connor, *Polymer Crystallization*, **2018**, 1 (4), e10039, DOI: 10.1002/pcr2.10039
- [97] Y. Mai, A. Eisenberg, *Chemical Society reviews*, **2012**, 41 (18), 5969 – 5985, DOI: 10.1039/c2cs35115c
- [98] J. H. Rosedale, F. S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, G. D. Wignall, *Macromolecules*, **1995**, 28 (5), 1429 – 1443, DOI: 10.1021/ma00109a014
- [99] M. W. Matsen, *The Journal of Chemical Physics*, **2000**, 113 (13), 5539, DOI: 10.1063/1.1289889
- [100] Z. Bartczak, E. Martuscelli, A. Galeski, in *Polypropylene Structure, blends and composites: Volume 2 Copolymers and Blends*, Primary spherulite nucleation in polypropylene-based blends and Copolymers, (Hg.: J. Karger-Kocsis), Springer Science, Dordrecht, 1. Aufl., **1995**, ISBN: 9780412614200
- [101] B. Fillon, J. C. Wittmann, B. Lotz, A. Thierry, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **1993**, 31 (10), 1383 – 1393, DOI: 10.1002/polb.1993.090311013
- [102] A. J. Müller, R. M. Michell, R. A. Pérez, A. T. Lorenzo, *European Polymer Journal*, **2015**, 65, 132 – 154, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.01.015
- [103] A. T. Lorenzo, M. L. Arnal, J. J. Sánchez, A. J. Müller, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2006**, 44 (12), 1738 – 1750, DOI: 10.1002/polb.20832
- [104] G. W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*, Carl Hanser Verlag, München, Aufl. 2, **2003**, ISBN: 9783446223400
- [105] N. Wesemann, *Synthese von Blockcopolymeren unter Verwendung von PVDF als Makroinitiator: Struktur und kinetische Untersuchung*, 1. Aufl., **2018**, ISBN: 9783869486659
- [106] A. D. Asandei, O. I. Adebolu, C. P. Simpson, *Journal of the American Chemical Society*, **2012**, 134 (14), 6080 – 6083, DOI: 10.1021/ja300178r
- [107] X. Cai, T. Lei, D. Sun, L. Lin, *RSC Advances*, **2017**, 7 (25), 15382 – 15389, DOI: 10.1039/C7RA01267E
- [108] M. A. Bagirov, V. P. Malin, Y.Y. Volchenkov, Y.N. Gazaryan, *Polymer Science U.S.S.R.*, **1969**, 11 (10), 2643 – 2650, DOI: 10.1016/0032-3950(69)90163-4

- [109] S. Dirlikov, J. L. Koenig, *Applied Spectroscopy*, **1979**, 33 (6), 551 – 555, DOI: 10.1366/0003702794925002
- [110] H. K. Mahabadi, K. F. O'Driscoll, *Journal of Applied Polymer Science*, **1977**, 21 (5), 1283 – 1287, DOI: 10.1002/app.1977.070210511
- [111] L. Z. Vilenchik, S. Rubinsztajn, M. Zeldin, W. K. Fife, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **1991**, 29 (9), 1137 – 1140, DOI: 10.1002/polb.1991.090290912
- [112] R. Siegmann, *Kinetik der Homo- und Copolymerisation fluorierter Olefine in überkritischem Kohlendioxid*, Dissertation, **2013**
- [113] R. Siegmann, M. Drache, S. Beuermann, *Journal of Fluorine Chemistry*, **2014**, 159, 48 – 56, DOI: 10.1016/j.jfluchem.2014.01.002
- [114] K. Nakagawa, Y. Ishida, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **1973**, 11 (11), 2153 – 2171, DOI: 10.1002/pol.1973.180111107
- [115] K. Yamada, M. Hikosaka, A. Toda, S. Yamazaki, K. Tagashira, *Macromolecules*, **2003**, 36 (13), 4790 – 4801, DOI: 10.1021/ma021206i
- [116] R. Zhang, D. Sun, A. Lu, M. Zhong, G. Xiong, Y. Wan, *Polymers*, **2017**, 9 (11), 625, DOI: 10.3390/polym9110625
- [117] C. M. Costa, V. Sencadas, J. F. Mano, S. Lanceros-Méndez, *Materials Science Forum*, **2006**, 514-516, 951 – 955, DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.514-516.951
- [118] A. Gradys, P. Sajkiewicz, *e-Polymers*, **2013**, 13 (1), DOI: 10.1515/epoly-2013-0119
- [119] A. Salimi, A. A. Yousefi, *Polymer Testing*, **2003**, 22 (6), 699 – 704, DOI: 10.1016/S0142-9418(03)00003-5
- [120] S. Pimbert, L. Avignon-Poquillon, G. Levesque, *Polymer*, **2002**, 43 (11), 3295 – 3302, DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00132-5
- [121] G. Ceccorulli, M. Pizzoli, M. Scandola, G. C. Alfonso, T. Antonio, *Polymer*, **1989**, 30 (7), 1251 – 1256, DOI: 10.1016/0032-3861(89)90044-X
- [122] B. Jungnickel, in *Ferroelectric polymers: Chemistry, Physics, and Applications*, PVDF and Its Blends, (Hg.: H. S. Nalwa, M. Dekker), Marcel Dekker Inc., New York, NY, USA, 1. Aufl., **1995**, ISBN: 0824794680
- [123] Z. Huang, J. Jiang, G. Xue, D. Zhou, *Chinese Journal of Polymer Science*, **2019**, 37 (1), 94 – 100, DOI: 10.1007/s10118-019-2177-4
- [124] P. Ueberschlag, *Sensor Review*, **2001**, 21 (2), 118 – 126, DOI: 10.1108/02602280110388315
- [125] Y. Okabe, H. Murakami, N. Osaka, H. Saito, T. Inoue, *Polymer*, **2010**, 51 (6), 1494 – 1500, DOI: 10.1016/j.polymer.2010.01.055

- [126] O. García-Zaldívar, T. Escamilla-Díaz, M. Ramírez-Cardona, M. A. Hernández-Landaverde, R. Ramírez-Bon, J. M. Yañez-Limón, F. Calderón-Piñar, *Scientific Reports*, **2017**, 7 (1), 5566 – 5573, DOI: 10.1038/s41598-017-06044-y
- [127] J. G. Fatou, L. Mandelkern, *The Journal of Physical Chemistry*, **1965**, 69 (2), 417 – 428, DOI: 10.1021/j100886a010
- [128] X. Luo, S. Xie, J. Liu, H. Hu, J. Jiang, W. Huang, H. Gao, D. Zhou, Z. Lü, D. Yan, *Polymer Chemistry*, **2014**, 5 (4), 1305 – 1312, DOI: 10.1039/C3PY00896G
- [129] P. Eyerer, P. Elsner, T. Hirth, *Polymer Engineering: Technologien und Praxis*, VDI-Buch, Springer, Berlin, Heidelberg, 1. Aufl., **2008**, ISBN: 9783540724025
- [130] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley VCH Lehrbuchkollektion 1, Wiley-VCH Verl., Weinheim, 4. Aufl., **2006**, ISBN: 3527315462
- [131] W. Hu, L. Zha, in *Controlling the Morphology of Polymers: Multiple Scales of Structure and Processing*, Theoretical Aspects of Polymer Crystallization, (Hg.: G. R. Mitchell, A. Tojeira), Springer International Publishing, Cham, Schweiz, 1. Aufl., **2016**, ISBN: 9783319393209
- [132] C. Marega, A. Marigo, *European Polymer Journal*, **2003**, 39 (8), 1713 – 1720, DOI: 10.1016/S0014-3057(03)00062-4
- [133] M. Jaffe, B. Wunderlich, *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, **1967**, 216-217 (1), 203 – 216, DOI: 10.1007/BF01525084
- [134] J. P. Bell, P. E. Slade, J. H. Dumbleton, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, **1968**, 6 (10), 1773 – 1781, DOI: 10.1002/pol.1968.160061007
- [135] J. P. Bell, J. H. Dumbleton, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, **1969**, 7 (6), 1033 – 1057, DOI: 10.1002/pol.1969.160070606
- [136] W. Ma, B. Zhou, T. Liu, J. Zhang, X. Wang, *Colloid and Polymer Science*, **2013**, 291 (4), 981 – 992, DOI: 10.1007/s00396-012-2820-x
- [137] D. C. Yang, E. L. Thomas, *Journal of Materials Science Letters*, **1987**, 6 (5), 593 – 598, DOI: 10.1007/BF01739295
- [138] D. C. Yang, E. L. Thomas, *Journal of Materials Science Letters*, **1984**, 3 (10), 929 – 936, DOI: 10.1007/BF00719591
- [139] M. Benz, W. B. Euler, *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, 89 (4), 1093 – 1100, DOI: 10.1002/app.12267
- [140] D. R. Dillon, K. K. Tenneti, C. Y. Li, F. K. Ko, I. Sics, B. S. Hsiao, *Polymer*, **2006**, 47 (5), 1678 – 1688, DOI: 10.1016/j.polymer.2006.01.015

- [141] M. M. Nasef, R. R. Suppiah, K. Z. M. Dahlan, *Solid State Ionics*, **2004**, *171* (3-4), 243 – 249, DOI: 10.1016/j.ssi.2004.05.004
- [142] J. Liu, X. Lu, C. Wu, *Journal of Applied Polymer Science*, **2013**, *129* (3), 1417 – 1425, DOI: 10.1002/app.38845
- [143] J. Liu, X. Lu, C. Wu, *Membranes*, **2013**, *3* (4), 389 – 405, DOI: 10.3390/membranes3040389
- [144] A. Frick, C. Stern, *DSC-Prüfung in der Anwendung*, Carl Hanser Verlag, München, 2. Aufl., **2013**, ISBN: 9783446436909
- [145] C. del Rio, J. L. Acosta, *Polymer International*, **1994**, *34* (4), 417 – 424, DOI: 10.1002/pi.1994.210340411
- [146] J. H. Wendorff, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, **1980**, *18* (6), 439 – 445, DOI: 10.1002/pol.1980.130180607
- [147] W. Ma, X. Wang, J. Zhang, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2010**, *48* (20), 2154 – 2164, DOI: 10.1002/polb.22097
- [148] H. N. Beck, H. D. Ledbetter, *Journal of Applied Polymer Science*, **1965**, *9* (6), 2131 – 2142, DOI: 10.1002/app.1965.070090610
- [149] Y. An, S. Wang, R. Li, D. Shi, Y. Gao, L. Song, *e-Polymers*, **2019**, *19* (1), 32 – 39, DOI: 10.1515/epoly-2019-0005
- [150] G. B. A. Lim, D. R. Lloyd, *Polymer Engineering and Science*, **1993**, *33* (9), 529 – 536, DOI: 10.1002/pen.760330904
- [151] R. Gregorio, JR, *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, *100* (4), 3272 – 3279, DOI: 10.1002/app.23137
- [152] A. T. Lorenzo, M. L. Arnal, A. J. Müller, A. Boschetti de Fierro, V. Abetz, *European Polymer Journal*, **2006**, *42* (3), 516 – 533, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2005.09.001
- [153] E. Verdonck, S. Heyez, DSC step annealing for fingerprinting molecular structure in poly(vinylidene fluoride), <http://www.tainstruments.com/pdf/literature/TA300.pdf> (Abgerufen am 08.08.2020)
- [154] A. J. Müller, M. L. Arnal, *Progress in Polymer Science*, **2005**, *30* (5), 559 – 603, DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2005.03.001
- [155] J. J. Weeks, *Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry*, **1963**, *67A* (5), 441 – 451, DOI: 10.6028/jres.067A.046
- [156] A. T. Lorenzo, M. L. Arnal, A. J. Müller, A. Boschetti de Fierro, V. Abetz, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2006**, *207* (1), 39 – 49, DOI: 10.1002/macp.200500437

- [157] H. Engelhardt, *Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie*, Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, Vol. 14, Springer, Berlin, Heidelberg, 2. Aufl., **1977**, ISBN: 9783662077979
- [158] M. Otto, *Analytische Chemie*, Wiley-VCH Verl., Weinheim, 5. Aufl., **2019**, ISBN: 9783527344659
- [159] D. Bättig, *Angewandte Datenanalyse: Der Bayes'sche Weg*, Statistik und ihre Anwendungen, Springer Spektrum, Berlin Heidelberg, 1. Aufl., **2015**, ISBN: 9783662433935
- [160] K. Reuter, *Praktikum der Instrumentellen Analytik und Physikalischen Chemie*, BoD - Books on Demand, Norderstedt, 1. Aufl., **2017**, ISBN: 9783743188457
- [161] Q. Xie, *Untersuchung des Kristallisationsverhaltens von PVDF Homopolymeren, Blockcopolymeren und Blends mittels SSA*, Bachelorarbeit, TU Clausthal, **2018**
- [162] X. Zhang, D. Zhang, T. Liu, *Energy Procedia*, **2012**, 17, 1829 – 1835, DOI: 10.1016/j.egypro.2012.02.319
- [163] D. Mileva, D. Tranchida, M. Gahleitner, *Polymer Crystallization*, **2018**, 1 (2), e10009, DOI: 10.1002/pcr2.10009
- [164] M. L. Arnal, V. Balsamo, G. Ronca, A. Sánchez, A. J. Müller, E. Cañizales, C. Urbina de Navarro, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2000**, 59 (1-2), 451 – 470, DOI: 10.1023/A:1010137408023
- [165] N. Acar, *Journal of Applied Polymer Science*, **2001**, 81 (11), 2609 – 2614, DOI: 10.1002/app.1703
- [166] J. Wang, I. R. Harrison, in *Polymers: Part B: Crystal structure and morphology*, Crystallite Size and Lamellar Thickness by X-Ray Methods, 16 - Teil B, Methods of experimental physics, (Hg.: R. A. Fava), Academic Press, London, **1980**, ISBN: 9780124759572
- [167] F. Z. Benabid, L. Rong, D. Benachour, M. E. Cagiao, M. Ponçot, F. Zouai, S. Bouhelal, F. J. Baltá Calleja, *Journal of Polymer Engineering*, **2015**, 35 (2), 181 – 190, DOI: 10.1515/polyeng-2014-0113
- [168] W. M. Prest Jr., D. J. Luca, *Journal of Applied Physics*, **1975**, 46 (10), 4136 – 4143, DOI: 10.1063/1.321438
- [169] A. Toda, K. Taguchi, G. Kono, K. Nozaki, *Polymer*, **2019**, 169, 11 – 20, DOI: 10.1016/j.polymer.2019.02.017
- [170] A. K. Nandi, L. Mandelkern, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **1991**, 29 (10), 1287 – 1297, DOI: 10.1002/polb.1991.090291012

- [171] A. K. Dikshit, A. K. Nandi, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2000**, 38 (2), 297 – 308, DOI: 10.1002/(SICI)1099-0488(20000115)38:2<297:AID-POLB2>3.0.CO;2-K
- [172] F. Chiu, C. C. Chen, Y. Chen, *Journal of Polymer Research*, **2014**, 21 (3), 378 – 389, DOI: 10.1007/s10965-014-0378-7
- [173] Y. S. Yadav, P. C. Jain, V. S. Nanda, *Thermochimica Acta*, **1984**, 80 (2), 231 – 238, DOI: 10.1016/0040-6031(84)87202-0
- [174] J. Buckley, P. Cebe, D. Cherdack, J. Crawford, B. S. Ince, M. Jenkins, J. Pan, M. Reveley, N. Washington, N. Wolchover, *Polymer*, **2006**, 47 (7), 2411 – 2422, DOI: 10.1016/j.polymer.2006.02.012
- [175] M. Fatnassi, F. Ben Cheikh Larbi, J. L. Halary, *International Journal of Polymer Science*, **2010**, 2010, DOI: 10.1155/2010/829752
- [176] K. Y. Fang, F. Fang, S. W. Wang, W. Wang, W. Sun, J. F. Li, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **2018**, 51 (26), 265305, DOI: 10.1088/1361-6463/aac600
- [177] A. Llinàs, J. M. Goodman, *Drug discovery today*, **2008**, 13 (5-6), 198 – 210, DOI: 10.1016/j.drudis.2007.11.006
- [178] T. Nishiyama, T. Sumihara, E. Sato, H. Horibe, *Polymer Journal*, **2017**, 49 (3), 319 – 325, DOI: 10.1038/pj.2016.116
- [179] M. Benz, W. B. Euler, O. J. Gregory, *Macromolecules*, **2002**, 35 (7), 2682 – 2688, DOI: 10.1021/MA011744F
- [180] A. Salimi, A. A. Yousefi, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2004**, 42 (18), 3487 – 3495, DOI: 10.1002/POLB.20223
- [181] J. C. Galin, G. Luttringer, M. Galin, *Journal of Applied Polymer Science*, **1989**, 37 (2), 487 – 498, DOI: 10.1002/app.1989.070370215
- [182] *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data* (Hg.: W. M. Haynes), CRC Press, Boca Raton, 94. Aufl., **2013**, ISBN: 9781466571143
- [183] M. Tazaki, R. Wada, M. Okabe, T. Homma, *Polymer Bulletin*, **2000**, 44 (1), 93 – 100, DOI: 10.1007/s002890050578
- [184] Topas GmbH, Atomizer Aerosol Generator ATM 220, <https://www.topas-gmbh.de/en/produkte/atm-220/> (Abgerufen am 19.10.2020)
- [185] S. Wolff, F. Jirasek, S. Beuermann, M. Türk, *RSC Advances*, **2015**, 5 (82), 66644 – 66649, DOI: 10.1039/C5RA12142F

- [186] S. Wolff, S. Beuermann, M. Türk, *The journal of supercritical fluids*, **2016**, *117*, 18 – 25, DOI: 10.1016/j.supflu.2016.07.013
- [187] M. Vazdar, E. Pluhařová, P. E. Mason, R. Vácha, P. Jungwirth, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2012**, *3* (15), 2087 – 2091, DOI: 10.1021/jz300805b

9 Anhang

Die mittels DSC bestimmten Schmelztemperaturen und Schmelzenthalpien werden zwar mit zwei Nachkommastellen von der STARE-Software von Mettler Toledo ausgegeben, jedoch sollte bei der DSC von einem Fehler der Werte von mindestens ± 0.75 °C bei den Schmelztemperaturen ± 3.5 % bei den Schmelzenthalpien ausgegangen werden. Der Fehler der Schmelztemperatur setzt sich aus der Toleranz bei der Kalibrierung der DSC ± 0.5 °C, dem Fehler des Temperatursensors mit ± 0.1 °C, dem Fehler der Kurvenanpassung ± 0.1 °C und der maximalen Auflösung der exportierten Daten 0.05 °C zusammen.

Die Parameter der Felder, welche mit einem x markiert sind, wurden nicht gemessen und die Parameter der Felder, welche mit einem - markiert sind, waren nicht vorhanden oder nicht auswertbar.

Tabelle 22: Anhang I zu Abschnitt 5.1.1 – Übersicht aller Probenamen und Parameter der PVDF/PMMA Blends von PVDF P35; Bei einem multimodalen Schmelzpeak ist der dominante Schmelzpeak hervorgehoben.

Probenname	$n(MMA)$ $/n(VDF)$	2. AHK, $\Delta H_m / J \cdot g^{-1}$	$F(\beta)$	2. AHK, $T_m / ^\circ C$	$T_C / ^\circ C$	$T_{C,onset} / ^\circ C$
cp-140-0wt-PMMA-HCl	0.000	42.81	0.40	162.41; 167.34 ; 177.55	134.93	138.04
cp-140-5wt-PMMA-HCl	0.027	40.59	0.43	161.55; 167.27 ; 177.33	133.74	136.93
cp-140-10wt-PMMA-HCl	0.057	38.36	0.44	160.90; 166.84 ; 176.57	132.47	136.09
cp-140-15wt-PMMA-HCl	0.091	36.28	0.40	159.92; 166.59 ; 176.17	130.99	134.77
cp-140-20wt-PMMA-HCl	0.128	34.15	0.37	158.26; 165.83	128.75	132.68
cp-140-25wt-PMMA-HCl	0.171	32.07	0.37	156.30; 164.23	126.84	131.16
cp-140-30wt-PMMA-HCl	0.216	29.33	0.38	154.31; 163.24	122.66	127.64
cp-140-35wt-PMMA-HCl	0.283	24.85	0.74	152.29; 161.22 ; 170.74	116.63	122.85
cp-140-40wt-PMMA-HCl	0.348	16.16	0.73	150.34; 159.30 ; 168.38	110.52	117.51
cp-140-45wt-PMMA-HCl	0.421	11.27	0.79	148.80; 156.30 ; 164.91	95.10	111.72
cp-140-50wt-PMMA-HCl	0.506	1.16	0.77	143.85; 151.15 ; 162.90	-	-

Tabelle 23: Anhang II zu Abschnitt 5.1.1 – Übersicht aller Probenamen und Parameter der PVDF/PMMA Blockcopolymeren von PVDF P35; Bei einem multimodalen Schmelzpeak ist der dominante Schmelzpeak hervorgehoben.

Probenname	$n(MMA)/n(VDF)$	2. AHK, $\Delta H_m / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$F(\beta)$	2. AHK, $T_m / ^\circ\text{C}$	$T_C / ^\circ\text{C}$	$T_{C,\text{onset}} / ^\circ\text{C}$
cp-140-0wt-PMMA-HCl	0.000	42.8	0.40	163.41; 167.34 ; 177.55	134.93	138.04
cp-MMA-1	0.034	38.0	0.41	162.59; 166.06 ; 175.31	134.50	137.48
cp-MMA-2	0.093	35.8	0.41	160.90; 165.17 ; 174.34	131.63	135.12
cp-MMA-3	0.133	33.1	0.38	159.60; 164.18	127.20	132.43
cp-MMA-4	0.213	27.3	0.55	156.25; 161.23	116.21	126.29
cp-MMA-5	0.285	17.1	0.78	157.31	109.76	124.78
cp-MMA-6	0.388	5.3	0.74	155.30	102.45	122.73
cp-MMA-9	0.506	0.5	x	-	101.75	120.55

Tabelle 24: Anhang III zu Abschnitt 5.1.1 – Übersicht aller Probenamen und Parameter der PVDF/PS Blends von PVDF P35

Probenname	$n(S)/n(VDF)$	2. AHK, $\Delta H_m / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$F(\beta)$	2. AHK, $T_m / ^\circ\text{C}$	$T_C / ^\circ\text{C}$	$T_{C,\text{onset}} / ^\circ\text{C}$
cp-bS-30-HCl	0.000	42.16	0.46	162.57; 167.81 ; 177.87	134.6	137.74
cp-bs-18-HCl	0.032	39.75	x	162.26; 167.68 ; 176.41	134.71	137.97
cp-bS-23-HCl	0.049	37.09	0.47	162.23; 167.49 ; 176.36	133.39	136.92
cp-bs-11-HCl	0.054	43.63	x	162.28; 167.17 ; 176.89	134.60	137.40
cp-bs-19-HCl	0.071	37.28	x	162.73; 167.52 ; 177.34	133.52	137.19
cp-bs-12-HCl	0.139	33.18	x	161.62; 167.23	133.57	137.08
cp-bs-13-HCl	0.213	29.79	x	162.80; 168.28	133.14	137.09
cp-bs-20-HCl	0.267	26.66	x	163.59; 167.92 ; 178.85	132.34	136.33
cp-bS-24-HCl	0.332	26.43	0.41	163.94; 167.75 ; 177.37	134.39	137.72
cp-bs-15-HCl	0.516	20.33	x	162.27; 167.57 ; 177.34	133.51	137.13
cp-bs-16-HCl	0.577	20.97	x	162.09; 167.54 ; 177.31	132.35	136.38
cp-bs-22-HCl	0.612	19.45	x	163.35; 168.67 ; 177.91	132.07	136.28
cp-bS-29-HCl	0.682	17.67	0.44	162.46; 167.76 ; 177.36	134.17	137.17
cp-bS-28-HCl	0.799	14.75	0.50	161.84; 167.64	133.87	137.73
cp-bS-27-HCl	0.882	14.48	0.53	162.35; 167.82	133.70	137.70
cp-bS-25-HCl	0.995	12.60	0.47	162.14; 167.44	134.56	138.03
cp-bS-26-HCl	1.098	8.72	0.47	161.86; 167.34	134.63	138.37
cp-bS-32-HCl	1.152	6.60	0.49	161.69; 167.33	134.15	137.83

Tabelle 25: Anhang IV zu Abschnitt 5.1.1 – Übersicht aller Probenamen und Parameter der PVDF/PS Blockcopolymere von PVDF P35

Probenname	$n(S)/n(VDF)$	2. AHK, $\Delta H_m / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$F(\beta)$	2. AHK, $T_m / ^\circ\text{C}$	$T_C / ^\circ\text{C}$	$T_{C,\text{onset}} / ^\circ\text{C}$
cp-bS-30-HCl	0.000	42.16	0.46	162.57; 167.81 ; 177.87	134.60	137.74
cp-S11-Wu	0.180	31.69	x	166.12	134.68	138.10
cp-S12-Wu	0.399	23.24	0.48	164.69	133.59	136.58
cp-S13-Wu	0.548	19.89	0.46	164.22	131.55	134.83
cp-S14-Wu	0.733	16.49	0.48	164.40	130.48	134.15
cp-S15-Wu	0.742	16.12	0.49	163.60	130.27	133.73
cp-S16-Wu	0.965	12.69	0.44	164.63	129.05	132.84
cp-S17-Wu	1.020	12.80	0.47	164.26	128.92	132.71

Tabelle 26: Anhang V zu Abschnitt 5.1.1 – Übersicht aller Probenamen und Parameter der PVDF Homopolymere

Probenname	$F(\beta)$
P35	0.45
P115	0.45
P128	0.40
P25	0.52
P26	0.50
P27	0.47

Tabelle 27: Anhang I zu Abschnitt 5.1.2 – Übersicht aller Probenamen und Parameter der mit PVDF Homopolymer P35 geblendeten PVDF/PMMA Blockcopolymere ausgehend von FL 115 $n(MMA)/n(VDF) = 0.944$

Probenname	$n(MMA) / n(VDF)$	2. AHK, $T_m / ^\circ\text{C}$	2. AHK, $\Delta H_m / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
cp-b1hs	0.944	155.31	17.92
cp-b2hs	0.782	158.49	24.86
cp-b3hs	0.580	163.09	29.78
cp-b4hs	0.326	166.11	34.99
cp-b5hs	0.146	168.32	34.78
cp-b6hs	0.076	168.67	35.72
P35	0.000	170.61	49.11

Tabelle 28: Anhang II zu Abschnitt 5.1.2 – Übersicht aller Probenamen und Parameter der mit PVDF Homopolymer P97 geblendeten PVDF/PMMA Blockcopolymere ausgehend von FL 115 $n(MMA)/n(VDF) = 0.944$

Probenname	$n(MMA)/n(VDF)$	2. AHK, $T_m / ^\circ C$	2. AHK, $\Delta H_m / J \cdot g^{-1}$
cp-1gx	0.944	153.80	19.28
cp-2gx	0.784	156.95	23.55
cp-3gx	0.581	160.22	25.90
cp-4gx	0.328	164.08	34.03
cp-5gx	0.142	166.35	36.56
cp-6gx	0.073	167.53	39.14
cp-18gx (P97)	0.000	167.31	41.52

Tabelle 29: Anhang III zu Abschnitt 5.1.2 – Übersicht aller Probenamen und Parameter der mit PVDF Homopolymer P128 geblendeten PVDF/PMMA Blockcopolymere ausgehend von FL 115 $n(MMA)/n(VDF) = 0.944$

Probenname	$n(MMA) / n(VDF)$	2. AHK, $T_m / ^\circ C$	2. AHK, $\Delta H_m / J \cdot g^{-1}$
cp-b1-sam	0.944	153.84	18.51
cp-b2-sam	0.785	155.94	22.65
cp-b3-sam	0.582	159.17	26.75
cp-b4-sam	0.328	163.55	34.32
cp-b5-sam	0.142	165.71	40.14
cp-b6-sam	0.074	166.21	44.68
P128	0.000	166.84	60.41

Tabelle 30: Anhang zu Abschnitt 5.2.1.1 Starttemperatur – Übersicht aller Probenamen und Schmelztemperaturen; Bei einem multimodalen Schmelzpeak ist der dominante Schmelzpeak hervorgehoben. Analysiert mittels Standard-DSC.

Probenname	$n(X)/n(VDF)$	2. AHK				
		$T_{m,1} / ^\circ C$	$T_{m,2} / ^\circ C$	$T_{m,3} / ^\circ C$	$T_{m,4} / ^\circ C$	$T_{m,5} / ^\circ C$
Homopolymere P35, P115, P128, P25, P26, P27						
CP-P35	0.000	162.63	170.61			
cp-P115	0.000	157.86	166.35			
CP-P128	0.000	151.26	157.84	167.02	172.10	179.26
cp-P25	0.000	161.82	166.91			
cp-P26	0.000	160.83	167.26			
cp-P27	0.000	162.33	168.75			
PVDF/PMMA Blockcopolymer (I–PVDF–I, P35)						
cp-MMA-1	0.034	162.59	166.06	175.31		
cp-MMA-2	0.093	160.90	165.17	174.34		
cp-MMA-3	0.133	159.60	164.18			
cp-MMA-4	0.213	156.25	161.23			
cp-MMA-5	0.285	157.31				
cp-MMA-6	0.388	155.30				
PVDF/PS Blockcopolymer (I–PVDF–I, P35)						
cp-S11-Wu	0.180	166.12				
cp-S12-Wu	0.399	164.69				
cp-S13-Wu	0.548	164.22				
cp-S14-Wu	0.733	164.40				
cp-S15-Wu	0.742	163.60				
cp-S16-Wu	0.965	164.63				
cp-S17-Wu	1.020	164.26				
PVDF/P4VP Blockcopolymer (I–PVDF–I, P35)						
cp-4VP-18-HCl	0.123	157.65				
cp-4VP-19-HCl	0.047	163.09				
cp-4VP-20-HCl	0.059	163.06				
cp-4VP-21-HCl	0.026	163.72				
cp-4VP-22-HCl	0.013	166.31				
cp-4VP-23-HCl	0.089	160.29	166.58			
cp-4VP-25-HCl	0.027	164.54				

Tabelle 31: Anhang zu Abschnitt 5.2.1.2 Dauermessung – Übersicht aller Probenamen;
Homopolymer PVDF P35

Probenname	AHK Nr.
CP-P35-1.AHK	1
15 min Schmelzen	
cp-P35-Belast+15minSchm-1.AHK	2
cp-P35-Belast+15minSchm-2.AHK	3
cp-P35-Belast+15minSchm-3.AHK	4
cp-P35-Belast+15minSchm-4.AHK	5
cp-P35-Belast+15minSchm-5.AHK	6
cp-P35-Belast+15minSchm-6.AHK	7
cp-P35-Belast+15minSchm-7.AHK	8
cp-P35-Belast+15minSchm-8.AHK	9

Tabelle 32: Anhang zu Abschnitt 5.2.1.3 Erste Annealingtemperatur $T_{S,1}$ – Übersicht aller
Namen der Messungen und ihr Temperaturprogramm

SSA-Experimente								
P115 Homopolymer Messungsname	T_{Cool} / °C	Heiz-/ Kühlgeschw. / °C·min ⁻¹	ΔT_S / °C	$T_{S,I}$ / °C	Zyklen- anzahl	Halten bei		
						Schmelzen / min	T_S / min	T_{Cool} / min
cp-P115-SSA-155°C- 8Zyklen	-40	10	5	155	8	5	5	5
cp-P115-SSA-160°C- 8Zyklen				160				
cp-P115-SSA-165°C- 8Zyklen				165				
cp-P115-SSA-167°C- 8Zyklen				167				
cp-P115-SSA-169°C- 8Zyklen				169				
cp-P115-SSA-170°C- 8Zyklen				170				
cp-P115	Standard-DSC, 2. AHK							

Tabelle 33: Anhang zu Abschnitt 5.2.1.4 Ermittlung von $T_{S,ideal}$ mittels Selbstnukleationsexperimenten (SN-Experimenten) – Übersicht aller Namen der Messungen und ihr Temperaturprogramm

P128 Homopolymer Messungsname	$T_{Cool} /$ °C	Heiz-/Kühlgeschw. / °C·min ⁻¹	$\Delta T_S /$ °C	$T_{S,1} /$ °C	Halten bei		
					Schmelzen / min	$T_S /$ min	$T_{Cool} /$ min
cp-P128-SN-173°C	-40	10	5	173	5	5	5
cp-P128-SN-171°C	-40	10	5	171	5	5	5
cp-P128-SN-172°C				172			
cp-P128-SN-173°C				173			
cp-P128-SN-174°C				174			

Tabelle 34: Anhang zu Abschnitt 5.2.1.5 Fraktionierungsfenster (ΔT_S) – Übersicht aller Namen der Messungen und ihr Temperaturprogramm

P115 Homopolymer Messungsname	$T_{Cool} /$ °C	Heiz-/ Kühlgeschw. / °C·min ⁻¹	$\Delta T_S /$ °C	$T_{S,1} /$ °C	Zyklus- anzahl	Halten bei		
						Schmelzen / min	$T_S /$ min	$T_{Cool} /$ min
cp-P115-SSA-170°C- FF10-6cyclen-SSA	-40	10	10.0	170	6	5	5	5
cp-P115-SSA-170°C- FF7,5-6cyclen-SSA			7.5					
cp-P115-SSA-170°C- FF5-6cyclen-SSA			5.0					
cp-P115-SSA-170°C- FF2,5-6cyclen-SSA			2.5					

Tabelle 35: Anhang zu Abschnitt 5.2.1.6 Anzahl der Zyklen – Übersicht aller Namen der Messungen und ihr Temperaturprogramm

P115 Homopolymer Messungsname	$T_{\text{Cool}} /$ °C	Heiz-/ Kühlgeschw. / $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$\Delta T_{\text{S}} /$ °C	$T_{\text{S},1} /$ °C	Zyklus- anzahl	Halten bei		
						Schmelzen / min	$T_{\text{S}} /$ min	$T_{\text{Cool}} /$ min
cp-P115-SSA-170°C-Tc- 40--80C-1cyc	−80	10	5	170	1	5	5	5
cp-P115-SSA-170°C-Tc- 40--80C-2cyc					2			
cp-P115-SSA-170°C-Tc- 40--80C-3cyc					3			
cp-P115-SSA-170°C-Tc- 40--80C-4cyc					4			
cp-P115-SSA-170°C-Tc- 40--80C-5cyc					5			
cp-P115-SSA-170°C-Tc- 40--80C-6cyc					6			
cp-P115-SSA-170°C-Tc- 40--80C-7cyc					7			
cp-P115-SSA-170°C-Tc- 40--80C-8cyc					8			
cp-P115	Standard-DSC, 2. AHK							

Tabelle 36: Anhang I zu Abschnitt 5.2.1.7 Probengewicht und Heiz- und Kühlgeschwindigkeit – Übersicht aller Namen der Messungen und ihr Temperaturprogramm

P115 Homopolymer Messungsname	Proben- gewicht / mg	T_{Cool} / °C	Heiz-/ Kühlgeschw. / °C·min ⁻¹	ΔT_s / °C	$T_{s,1}$ / °C	Zyklen- anzahl	Halten bei		
							Schmelzen / min	T_s / min	T_{Cool} / min
cp-P115-SSA-170°C- 8cyclen-3mg	3.096	-40	10	5	170	8	5	5	5
cp-P115-SSA-170°C- 8cyclen-6mg	5.962								
cp-P115-SSA-170°C- 8cyclen-9mg	9.036								
cp-P115-SSA-170°C- 8cyclen-12mg	12.062								
cp-P115-SSA-170°C- 8cyclen-15mg	14.992								

Tabelle 37: Anhang II zu Abschnitt 5.2.1.7 Probengewicht und Heiz- und Kühlgeschwindigkeit; Übersicht aller Probenamen und Fehlerbetrachtung verschiedener Probengewichte bei der Untersuchung mittels SSA von Peak 1–7.

Peak 1				
Probengewicht / mg	Peakposition / °C	Fehler der Peakposition / °C	Peakfläche / J·g ⁻¹	Fehler der Peakfläche / J·g ⁻¹
3.096	139.19	± 0.85	1.25	± 0.36
5.962	139.22	± 0.82	1.28	± 0.32
9.036	139.26	± 0.79	1.25	± 0.27
12.062	139.56	± 0.81	1.20	± 0.27
14.992	139.49	± 0.79	1.19	± 0.25

Peak 2				
Probengewicht / mg	Peakposition / °C	Fehler der Peakposition / °C	Peakfläche / J·g ⁻¹	Fehler der Peakfläche / J·g ⁻¹
3.096	144.09	± 0.78	2.48	± 0.30
5.962	144.08	± 0.76	2.56	± 0.41
9.036	144.15	± 0.74	2.44	± 0.34
12.062	144.42	± 0.75	2.41	± 0.35
14.992	144.36	± 0.74	2.42	± 0.33

Peak 3				
Probengewicht / mg	Peakposition / °C	Fehler der Peakposition / °C	Peakfläche / J·g ⁻¹	Fehler der Peakfläche / J·g ⁻¹
3.096	149.11	± 0.73	2.48	± 0.44
5.962	149.08	± 0.72	2.56	± 0.42
9.036	149.19	± 0.71	2.44	± 0.36
12.062	149.42	± 0.71	2.41	± 0.38
14.992	149.37	± 0.71	2.42	± 0.35

Peak 4				
Probengewicht / mg	Peakposition / °C	Fehler der Peakposition / °C	Peakfläche / J·g ⁻¹	Fehler der Peakfläche / J·g ⁻¹
3.096	154.19	± 0.70	5.42	± 0.43
5.962	154.15	± 0.69	5.36	± 0.41
9.036	154.30	± 0.69	5.19	± 0.36
12.062	154.47	± 0.69	5.24	± 0.38
14.992	154.46	± 0.69	5.15	± 0.36

Peak 5				
Probengewicht / mg	Peakposition / °C	Fehler der Peakposition / °C	Peakfläche / J·g ⁻¹	Fehler der Peakfläche / J·g ⁻¹
3.096	159.22	± 0.68	7.12	± 0.44
5.962	159.23	± 0.68	7.12	± 0.42
9.036	159.40	± 0.68	6.85	± 0.38
12.062	159.43	± 0.68	7.04	± 0.40
14.992	159.49	± 0.67	6.83	± 0.38

Peak 6				
Probengewicht / mg	Peakposition / °C	Fehler der Peakposition / °C	Peakfläche / J·g ⁻¹	Fehler der Peakfläche / J·g ⁻¹
3.096	164.54	± 0.67	11.96	± 0.61
5.962	164.42	± 0.67	11.22	± 0.55
9.036	164.75	± 0.67	11.75	± 0.55
12.062	164.64	± 0.67	11.09	± 0.58
14.992	164.77	± 0.67	11.01	± 0.52

Peak 7				
Probengewicht / mg	Peakposition / °C	Fehler der Peakposition / °C	Peakfläche / J·g ⁻¹	Fehler der Peakfläche / J·g ⁻¹
3.096	169.86	± 0.66	21.69	± 0.94
5.962	169.80	± 0.66	23.24	± 0.98
9.036	170.14	± 0.66	21.72	± 0.90
12.062	170.16	± 0.66	23.24	± 0.96
14.992	170.27	± 0.66	22.67	± 0.93

Tabelle 38: Anhang zu Abschnitt 5.2.1.8 Variation der Haltezeiten und bestimmte Auflösung R aller SSA-Peaks

PVDF Homopolymer P115 Messungsname	Haltezeit / min	Auflösung R						
		Peak 1 und 2	Peak 2 und 3	Peak 3 und 4	Peak 4 und 5	Peak 5 und 6	Peak 6 und 7	\bar{R}
cp-P115-SSA-170°C-FF1min-10°Cmin-8zy	1	0.90	0.86	0.87	0.90	0.94	0.83	0.88
cp-P115-SSA-170°C-FF2min-10°Cmin-8zy	2	0.93	0.90	0.92	0.97	1.00	0.92	0.94
cp-P115-SSA-170°C-FF3min-10°Cmin-8zy	3	0.97	0.93	0.95	1.00	1.03	0.95	0.97
cp-P115-SSA-170°C-FF4min-10°Cmin-8zy	4	0.98	0.94	0.98	1.04	1.07	1.01	1.00
cp-P115-SSA-170°C-FF5min-10°Cmin-8zy	5	0.99	0.95	0.99	1.05	1.09	1.03	1.02
cp-P115-SSA-170°C-FF10min-10°Cmin-8zy	10	1.01	0.98	1.02	1.08	1.11	1.08	1.05

Tabelle 39: Anhang zu Abschnitt 5.2.1.9 Maximale Kristallisationstemperatur T_{Cool} – Messzeiten ergeben sich für 6 SSA Zyklen

T_c / °C	Dauer der Messung / min	Einwaage / mg	Peak 1		Peak 2		Peak 3		Peak 4		Σ
			Position / °C	Fläche / J·g ⁻¹	Position / °C	Fläche / J·g ⁻¹	Position / °C	Fläche / J·g ⁻¹	Position / °C	Fläche / J·g ⁻¹	Flächen / J·g ⁻¹
-80	366	3.407	147.54	2.25	154.95	4.84	162.53	8.38	169.90	33.71	49.19
-40	303	7.488	147.72	2.12	155.16	4.62	162.74	8.00	170.61	33.32	48.05
0	255	6.912	147.91	1.88	155.13	4.67	162.71	7.77	170.38	30.78	45.10
20	231	7.287	147.71	2.12	155.09	4.59	162.84	8.33	170.63	33.52	48.56
40	207	6.568	149.05	2.04	156.33	4.23	163.96	6.96	172.04	28.57	41.80
60	183	6.728	148.82	2.17	156.12	4.70	163.72	7.65	171.58	29.58	44.10
80	159	6.167	147.69	2.10	155.13	3.29	162.71	8.71	170.38	34.50	48.60

Tabelle 40: Anhang zu Abschnitt 5.2.2.1 Abhängigkeit der Kristallisationskeimdichte von $T_{S,1}$ – SN Temperaturprogramme

SN-Experimente						
P128 Homopolymer Messungsname	$T_{Cool} /$ $^{\circ}C$	Heiz-/ Kühlgeschw. $/ ^{\circ}C \cdot min^{-1}$	$T_{S,1} /$ $^{\circ}C$	Halten bei		
				Schmelzen / min	T_S / min	T_{Cool} / min
cp-P128-SN-172 $^{\circ}C$	-40	10	172	5	5	5
cp-P128-SN-173 $^{\circ}C$			173			
cp-P128-SN-174 $^{\circ}C$			174			
cp-P128-SN-175 $^{\circ}C$			175			
cp-P128-SN-177 $^{\circ}C$			177			
cp-P128-SN-179 $^{\circ}C$			179			
cp-P128-SN-180 $^{\circ}C$			180			
cp-P128-SN-181 $^{\circ}C$			181			

Tabelle 41: Anhang zu Abschnitt 5.2.2.2 Analyse der Mikrophasenstruktur von verschiedenen PVDF Blockcopolymeren mittels SSA – SSA Temperaturprogramme

PVDF/PS Blockcopolymer Messungsname	$n(S)/$ $n(VDF)$	T_{Cool} $/ ^{\circ}C$	Heiz-/ Kühlgeschw. $/ ^{\circ}C \cdot min^{-1}$	ΔT_S $/ ^{\circ}C$	$T_{S,1}$ $/ ^{\circ}C$	Zyklus- anzahl	Halten bei		
							Schmelzen $/ min$	T_S $/ min$	T_{Cool} $/ min$
cp-P35-SSA- 169 $^{\circ}C$ -8cyclen	0.00	-40	10	5	170	8	5	5	5
cp-S11-WU-SSA- 170C-8Zyklen	0.18								
cp-S12-WU-SSA- 170C-8Zyklen	0.40								
cp-S13-WU-SSA- 170C-8Zyklen	0.55								
cp-S14-WU-SSA- 170C-8Zyklen	0.73								
cp-S15-WU-SSA- 170C-8Zyklen	0.74								
cp-S16-WU-SSA- 170C-8Zyklen	0.97								
cp-S17-WU-SSA- 170C-8Zyklen	1.02								

PVDF/P4VP Blockcopolymere Messungsname	$n(4VP)$ $/n(VDF)$	T_{Cool} / °C	Heiz-/ Kühlgesch. / °C·min ⁻¹	ΔT_S / °C	$T_{S,1}$ / °C	Zyklen- anzahl	Halten bei		
							Schmelzen / min	T_S / min	T_{Cool} / min
cp-P35-SSA-169°C- 8cyclen	0.00	-40	10	5	169	8	5	5	5
cp-4VP-22-HCl-SSA- 169°C-Tc-40°C-8cyc	0.01								
cp-4VP-21-HCl-SSA- 169°C-Tc-40°C-8cyc	0.03								
cp-4VP-25-HCl-SSA- 169°C-Tc-40°C-8cyc	0.03								
cp-4VP-19-HCl-SSA- 169°C-Tc-40°C-8cyc	0.05								
cp-4VP-20-HCl-SSA- 169°C-Tc-40°C-8cyc	0.06								
cp-4VP-23-HCl-SSA- 169°C-Tc-40°C-8cyc	0.09								
cp-4VP-18-HCl-SSA- 169°C-Tc-40°C-8cyc	0.12								
cp-4VP-24-HCl-SSA- 169°C-Tc-40°C-8cyc	0.16								

PVDF P115 Homopolymer Messungsname	T_{Cool} / °C	Heiz-/ Kühlgeschw. / °C·min ⁻¹	ΔT_S / °C	$T_{S,1}$ / °C	Zyklen- anzahl	Halten bei		
						Schmelzen / min	T_S / min	T_{Cool} / min
cp-P115-SSA-170°C	-40	10	5	170	8	5	5	5
cp-P115-SSA-171°C-Tc- 40°C-8cyc				171				
cp-P115-SSA-173°C-Tc- 40°C-8cyc				173				
cp-P115-SSA-175°C- 8cyclen				175				
cp-P115-SSA-177°C-Tc- 40°C-8cyc				177				

Tabelle 42: Anhang I zu Abschnitt 5.2.2.3 Bestimmung der kristallinen Phase von PVDF Homopolymer P115 nach SSA – Übersicht des β - und α -Phasenanteils der Lamellen nach der Kristallisation aus der Schmelze mittels SSA und der Standard-DSC.

Anzahl der SSA-Zyklen	Anzahl der Lamellen	β -Phasenanteil	α -Phasenanteil
1	0	0.349	0.651
2	1	0.364	0.636
3	2	0.377	0.623
4	3	0.399	0.601
5	4	0.241	0.759
6	5	0.227	0.773
7	6	0.253	0.747
8	7	0.259	0.741
Standard-DSC		0.394	0.606

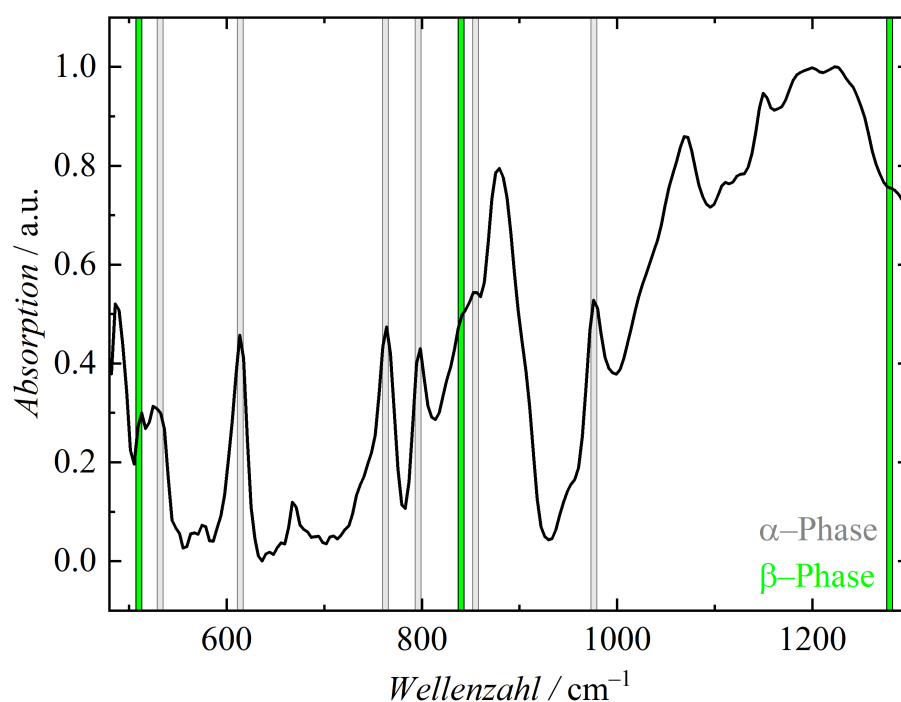


Abbildung 80: Anhang II zu Abschnitt 5.2.2.3 Bestimmung der kristallinen Phase von PVDF Homopolymer P115 nach SSA – Kristallisation aus der Schmelze nach Standard-DSC

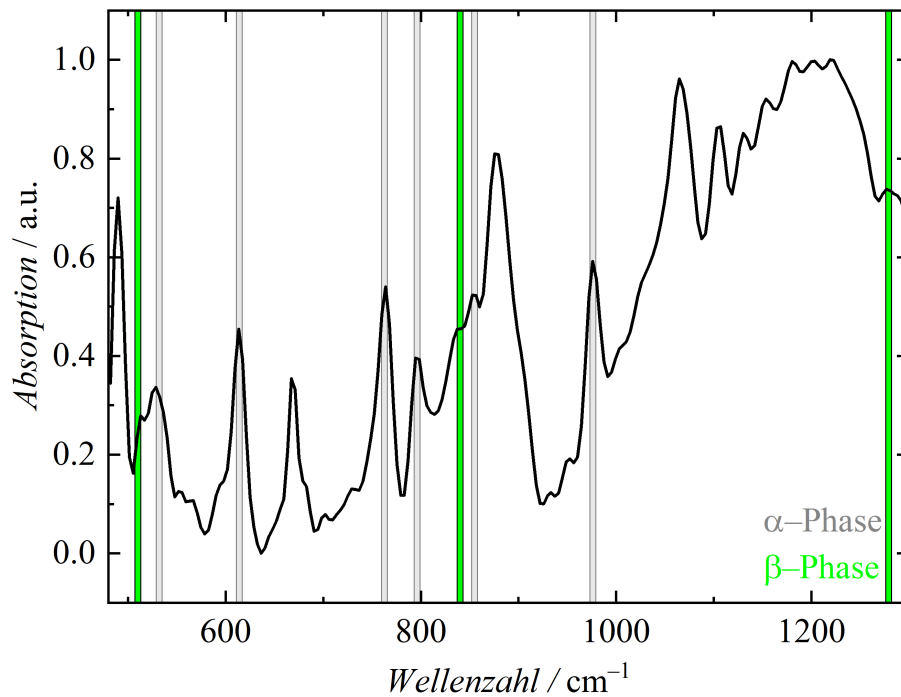


Abbildung 81: Anhang III zu Abschnitt 5.2.2.3 Bestimmung der kristallinen Phase von PVDF Homopolymer P115 nach SSA – Kristallisation aus der Schmelze mittels SSA-Temperaturprogramm mit 1 Zyklus

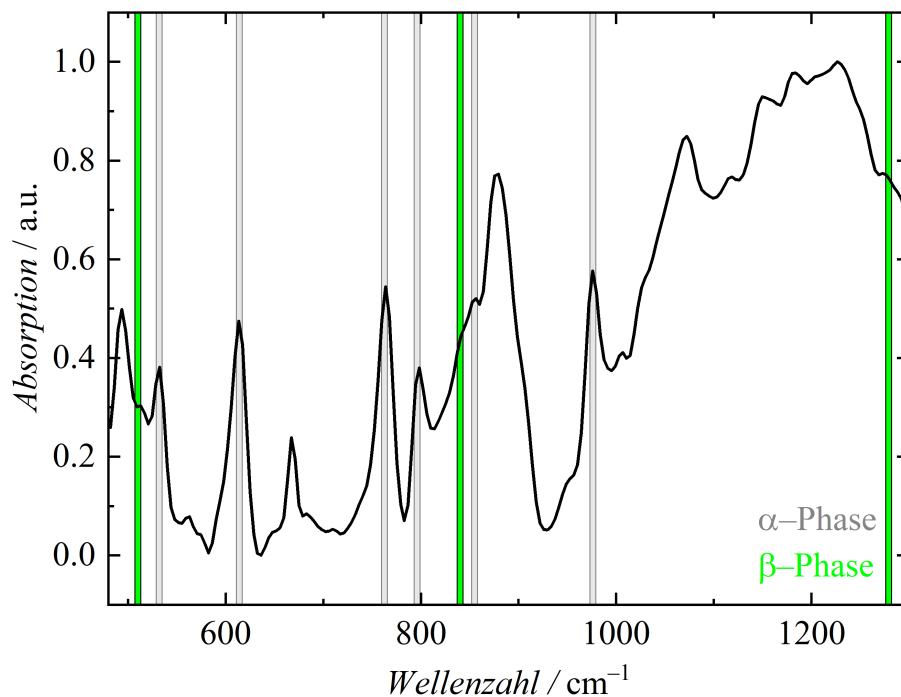


Abbildung 82: Anhang IV zu Abschnitt 5.2.2.3 Bestimmung der kristallinen Phase von PVDF Homopolymer P115 nach SSA – Kristallisation aus der Schmelze mittels SSA-Temperaturprogramm mit 2 Zyklen

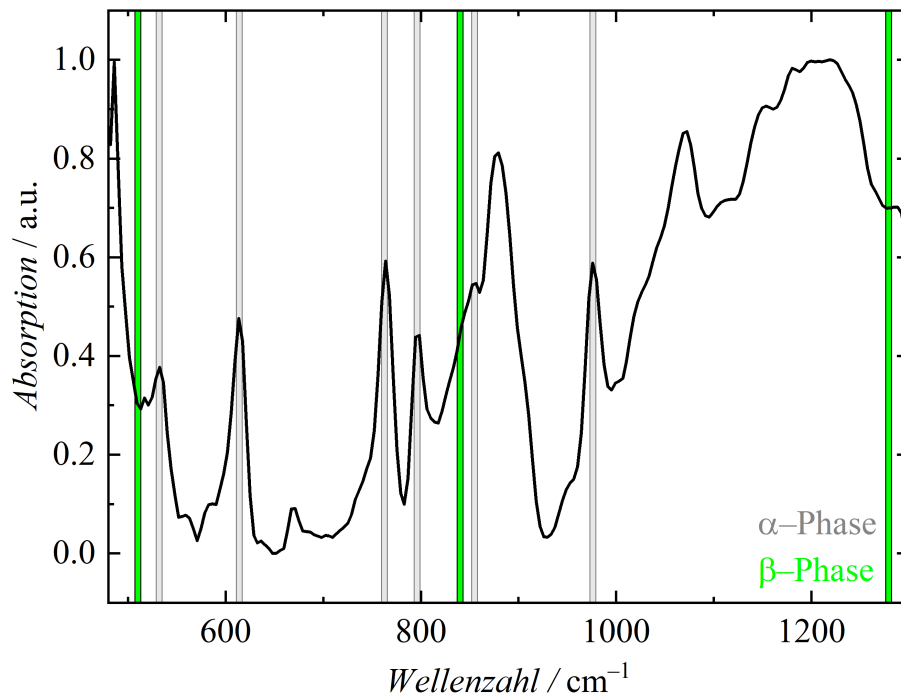


Abbildung 83: Anhang V zu Abschnitt 5.2.2.3 Bestimmung der kristallinen Phase von PVDF Homopolymer P115 nach SSA – Kristallisation aus der Schmelze mittels SSA-Temperaturprogramm mit 3 Zyklen

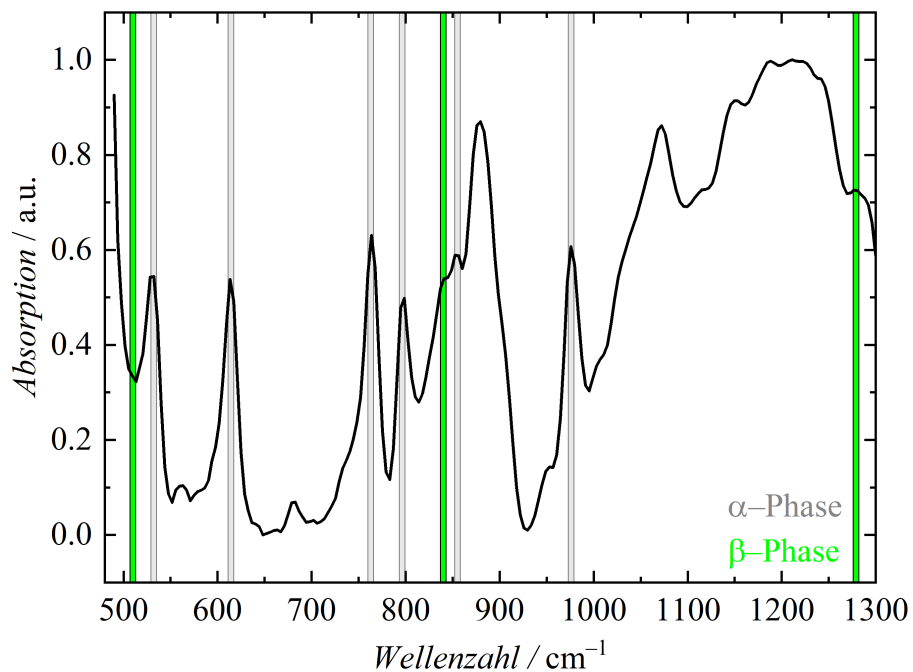


Abbildung 84: Anhang VI zu Abschnitt 5.2.2.3 Bestimmung der kristallinen Phase von PVDF Homopolymer P115 nach SSA – Kristallisation aus der Schmelze mittels SSA-Temperaturprogramm mit 4 Zyklen

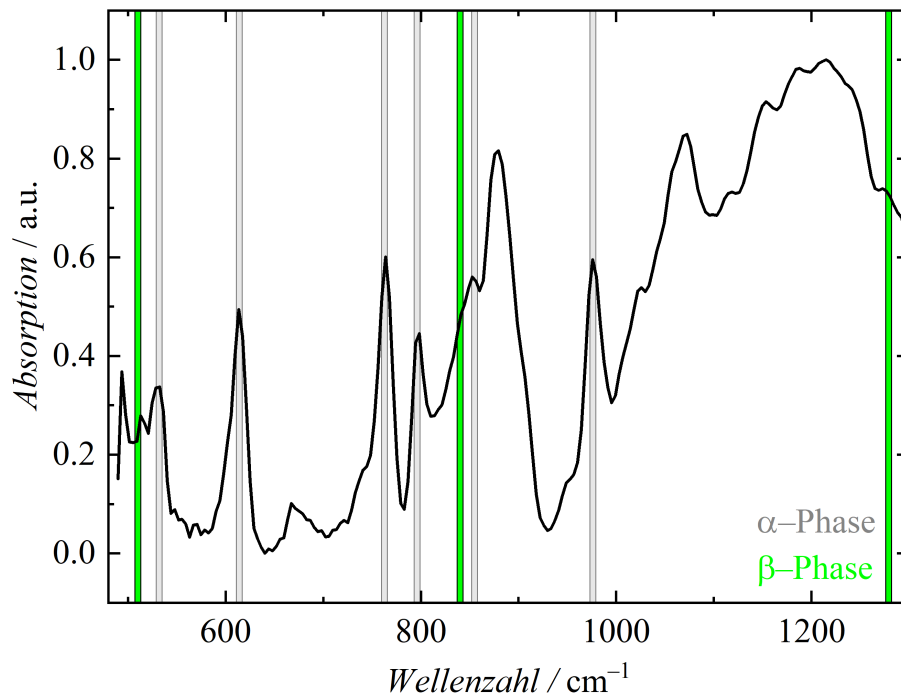


Abbildung 85: Anhang VII zu Abschnitt 5.2.2.3 Bestimmung der kristallinen Phase von PVDF Homopolymer P115 nach SSA – Kristallisation aus der Schmelze mittels SSA-Temperaturprogramm mit 5 Zyklen

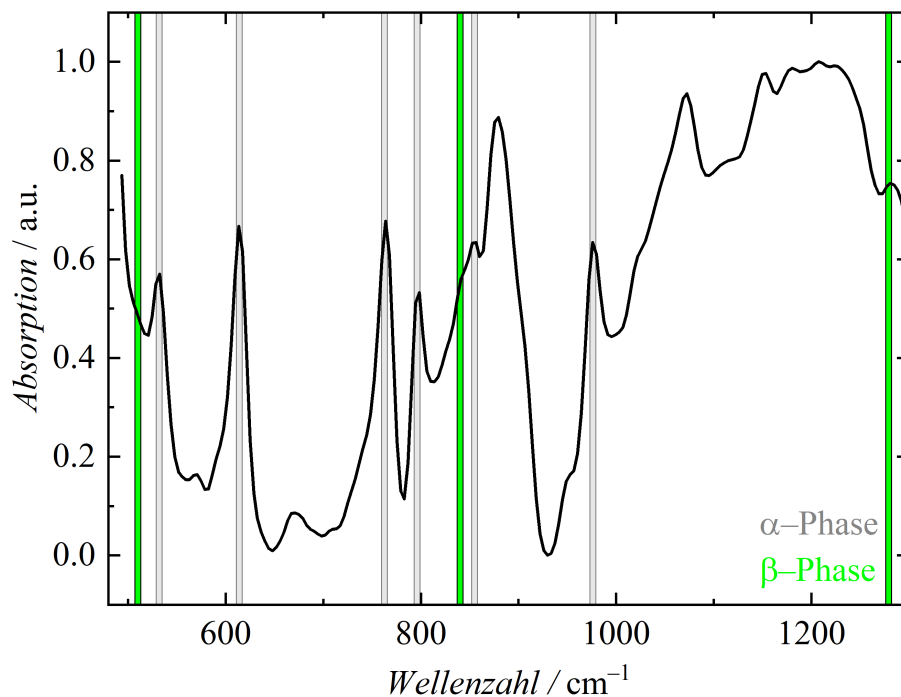


Abbildung 86: Anhang VIII zu Abschnitt 5.2.2.3 Bestimmung der kristallinen Phase von PVDF Homopolymer P115 nach SSA – Kristallisation aus der Schmelze mittels SSA-Temperaturprogramm mit 6 Zyklen

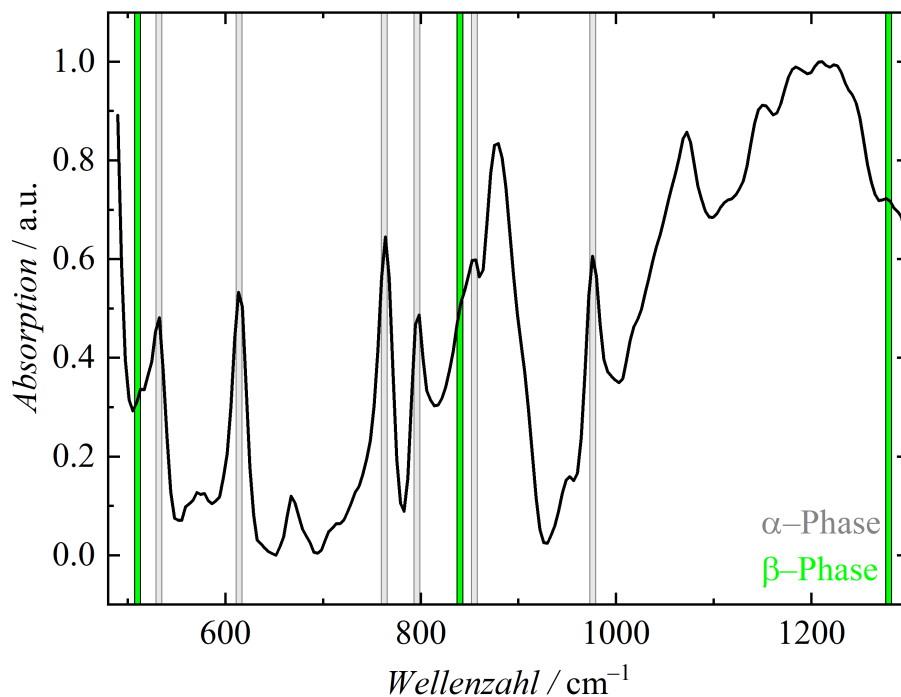


Abbildung 87: Anhang IX zu Abschnitt 5.2.2.3 Bestimmung der kristallinen Phase von PVDF Homopolymer P115 nach SSA – Kristallisation aus der Schmelze mittels SSA-Temperaturprogramm mit 7 Zyklen.

Tabelle 43: Anhang zu Abschnitt 5.2.2.4 Berechnung der Lamellendicke der mittels SSA gewonnen Fraktionen von PVDF Homopolymer P115 – SSA Temperaturprogramm

P115 Homopolymer Messungsname	PVDF	T_{Cool} / °C	Heiz-/ Kühlgeschw. / °C·min ⁻¹	ΔT_s / °C	$T_{s,1}$ / °C	Zyklus- anzahl	Halten bei		
							Schmelzen / min	T_s / min	T_{Cool} / min
cp-P115-SSA-170°C	P115	-40	10	5	170	8	5	5	5

Tabelle 44: Anhang zu Abschnitt 5.2.2.5 Untersuchung von Verzweigungen des PVDFs mittels SSA– SSA Temperaturprogramme

P25, P26, P27 Homopolymer Messungsname	PVDF	$T_{\text{Cool}} /$ °C	Heiz-/ Kühlgeschw. / °C·min ⁻¹	ΔT_{S} / °C	$T_{\text{S},1}$ / °C	Zyklen- anzahl	Halten bei		
							Schmelzen / min	$T_{\text{S}} /$ min	T_{Cool} / min
cp-p25-SSA-168°C- 8cyclen	P25	-40	10	5	168	8	5	5	5
cp-P26-SSA-169°C- 8cyclen	P26				169				
cp-P27-SSA-171°C- Tc-40°C-8cyc	P27				171				

Tabelle 45: Anhang zu Abschnitt 5.3.1 – Übersicht aller Probenamen

Abbildung	Messung	System	Probenname
Abbildung 61 a	FTIR-PAS	PVDF Homopolymer (Edukt)	P40
Abbildung 61 b	FTIR-PAS	PVDF/PMMA Blockcopolymer von P40 $n(\text{MMA})/n(\text{VDF}) = 0.83$	cpm37xy
Abbildung 62 a	FTIR-PAS	PVDF Homopolymer (Edukt)	P40
Abbildung 62 b	FTIR-PAS	PVDF/PMMA Blend von P40 $n(\text{MMA})/n(\text{VDF}) = 0.52$	cpb8xy
Abbildung 63 a	FTIR-PAS	PVDF Homopolymer (Edukt)	P35
Abbildung 63 b	FTIR-PAS	PVDF Homopolymer von P35	cpm94-5
Abbildung 64 a	XRD	PVDF Homopolymer (Edukt)	P35
Abbildung 64 b	XRD	PVDF Homopolymer von P35	cpm94-1
Abbildung 64 c	XRD	PVDF/PMMA Blend von P35 $n(\text{MMA})/n(\text{VDF}) = 0.21$	cpb24
Abbildung 64 d	XRD	PVDF/PMMA Blockcopolymer P128 $n(\text{MMA})/n(\text{VDF}) = 0.32$	cpm64ps

Tabelle 46: Anhang I zu Abschnitt 5.3.2 – Übersicht aller Probenamen von Abbildung 65

Probenname	$c(\text{HCl})$ des Fällungsmittels MeOH / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	%ige HCl	H_2O in der HCl / mL	Zugegebenes H_2O / mL
cp31pH0xxy	$1.0 \cdot 10^0$	37.0	1.24	0.00
cp32pH0.5xxy	$3.2 \cdot 10^{-1}$	37.0	0.39	0.84
cp33pH1xxy	$1.0 \cdot 10^{-1}$	37.0	0.12	1.12
cp34pH1.25xxy	$5.6 \cdot 10^{-2}$	18.5	0.07	1.17
cp38pH3xxy	$1.0 \cdot 10^{-3}$	18.5	0.01	1.23
cp40pH7xxy	$0.0 \cdot 10^0$	0.0	0.00	1.24

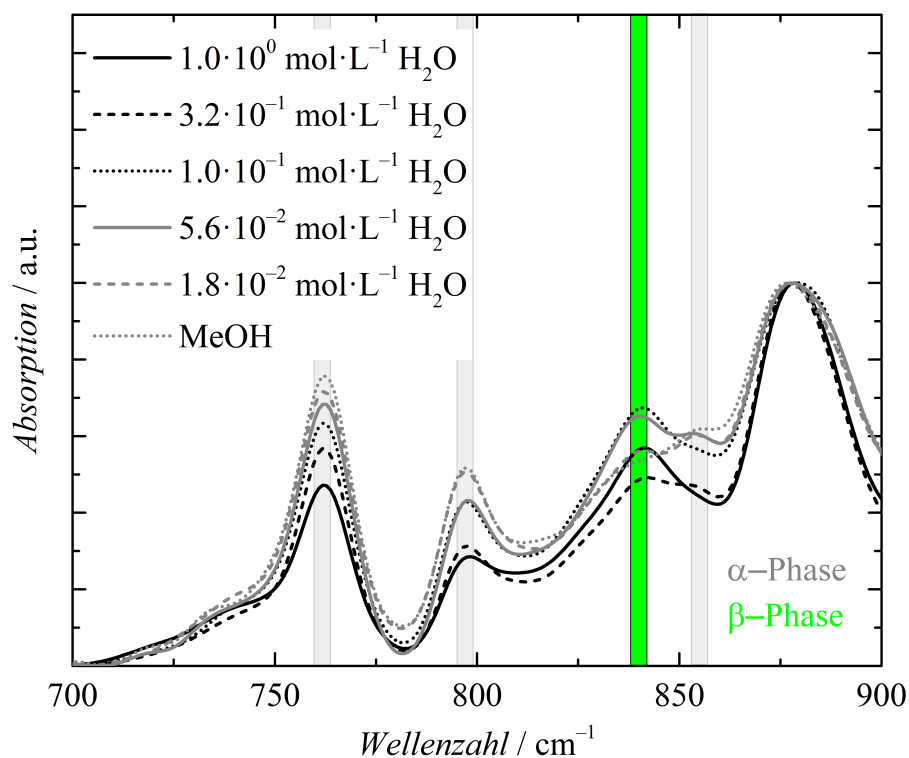


Abbildung 88: Anhang II zu Abschnitt 5.3.2 – FTIR-PAS-Spektren der mittels Fällungskristallisation kristallisierten PVDF Homopolymer Proben. Die jeweilige dem Fällungsmittel MeOH zugesetzte H_2O Konzentration ist angegeben.

Tabelle 47: Anhang III zu Abschnitt 5.3.2 – Übersicht aller Probenamen von Abbildung 66

Probenname	$c(\text{CaCl}_2)$ des Fällungsmittels MeOH / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Zugegebenes H ₂ O / mL
cp50pH0CaCl ₂	$1.0 \cdot 10^0$	1.24
cp51pH0.5CaCl ₂	$3.2 \cdot 10^{-1}$	1.24
cp52pH1CaCl ₂	$1.0 \cdot 10^{-1}$	1.24
cp53pH1.25CaCl ₂	$5.6 \cdot 10^{-2}$	1.24
cp54pH3CaCl ₂	$1.0 \cdot 10^{-3}$	1.24
cp56pH7MeOHCaCl ₂	$0.0 \cdot 10^0$	1.24

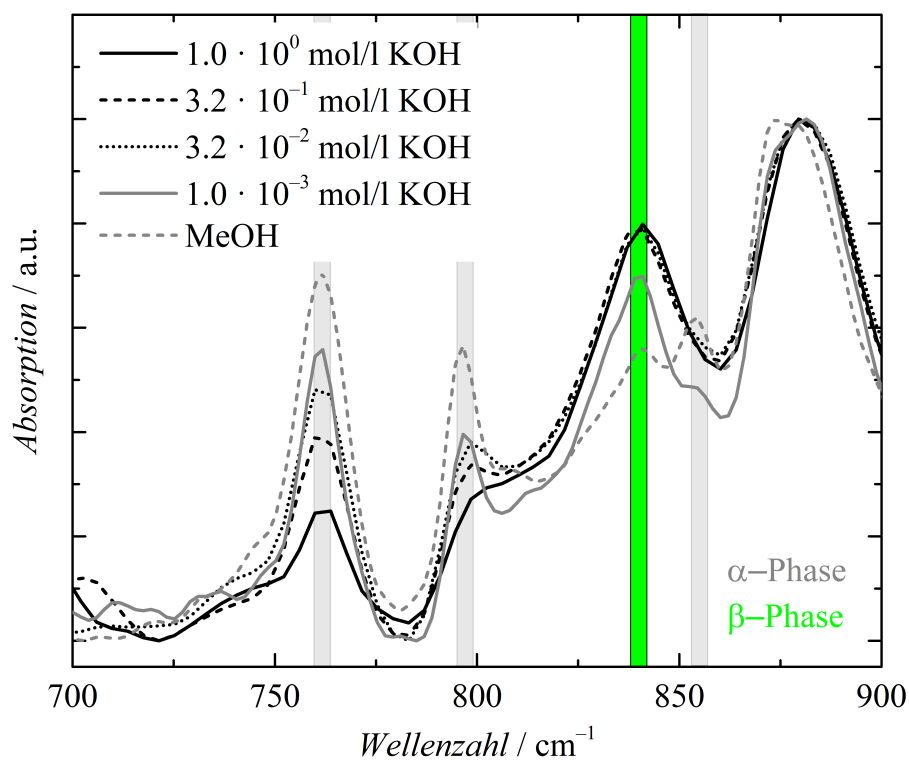


Abbildung 89: FTIR-PAS-Spektren der mittels Fällungskristallisation kristallisierten PVDF Homopolymer Proben. Die jeweilige dem Fällungsmittel MeOH zugesetzte KOH Konzentration ist angegeben.

Tabelle 48: Anhang zu Abschnitt 5.3.3 – Versuche mit PVDF Homopolymer P128 Übersicht aller Probenamen von Abbildung 67 bis Abbildung 69

Probenname	Zeit / min	$F(I) / \%$	$F(\beta) / \%$
cp132-1	0.0	90.4	86.5
cp132-2	2.0	82.2	88.5
cp132-3	4.0	70.1	86.5
cp132-4	6.0	60.9	85.9
cp132-5	7.5	57.3	88.4
cp132-6	9.5	47.7	90.7
cp132-7	12.0	29.5	89.6
cp132-8	16.0	11.4	88.3
cp132-9	20.0	3.7	89.6
cp132-10	25.0	0.0	90.4
cp132-11	30.0	0.0	90.4

Tabelle 49: Anhang zu Abschnitt 5.3.4 – Übersicht aller Probenamen der Blends von P35 und PMMA gefällt in MeOH von Abbildung 70

Probenname	Gew.-% PMMA	$F(\beta) / \%$	1. AHK, $\Delta H_m / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
cp140-0wt-PMMA-MeOH	0.0	39.1	63.1
cp140-5wt-PMMA-MeOH	4.0	39.1	62.9
cp140-10wt-PMMA-MeOH	7.0	38.7	59.2
cp140-15wt-PMMA-MeOH	7.8	38.7	58.0
cp140-20wt-PMMA-MeOH	9.1	40.1	50.4
cp140-25wt-PMMA-MeOH	12.4	39.2	47.5
cp140-30wt-PMMA-MeOH	14.5	42.4	45.8
cp140-35wt-PMMA-MeOH	15.3	41.5	44.2
cp140-40wt-PMMA-MeOH	16.3	41.8	40.6
cp140-45wt-PMMA-MeOH	22.5	43.1	40.9
cp140-50wt-PMMA-MeOH	28.2	39.1	34.6

Tabelle 50: Anhang zu Abschnitt 5.3.5 – Übersicht aller Probenamen von Abbildung 71

Probenname	Aufarbeitung	1. AHK, $\Delta H_m / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
cp-31-pH0-xyy	ungewaschen	84.7
cp13-pH0	gewaschen	69.7

Tabelle 51: Anhang II zu Abschnitt 5.3.5 – Übersicht aller Probenamen der PVDF P35 Homopolymere von Abbildung 72 und Abbildung 73

Probenname	c(HCl) des Fällungsmittels MeOH / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$F(\beta+\gamma)$ / %	$F(\alpha)$ / %	$F(\gamma)$ / %	1. AHK, $\Delta H_m / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
cp100-1-AE	$1.0 \cdot 10^0$	92.3	7.7	7.2	63.0
cp100-2-AE	$3.2 \cdot 10^{-1}$	87.8	12.2	18.4	65.4
cp100-3-AE	$1.8 \cdot 10^{-1}$	85.3	14.7	6.7	61.1
cp100-4-AE	$1.0 \cdot 10^{-1}$	77.2	22.8	9.6	61.4
cp100-5-AE	$3.2 \cdot 10^{-2}$	62.0	38.0	7.1	65.1
cp100-6-AE	$1.0 \cdot 10^{-2}$	55.9	44.1	0.0	63.7
cp100-7-AE	$1.0 \cdot 10^{-3}$	40.4	59.6	0.0	62.2
cp100-8-AE	$1.0 \cdot 10^{-4}$	40.9	59.1	0.0	65.6
cp100-17-AE	$0.0 \cdot 10^0$	35.8	64.2	0.0	66.0

Tabelle 52: Anhang zu Abschnitt 5.3.6 – Übersicht aller Probenamen der PVDF P115 Homopolymere mit ihren jeweiligen Lösemitteln

Probenname	Lösemittel
cp109-1	Aceton
cp127-3	GBL
cpm119-2	DMSO
cp117-2	DMF
cpm104	NMP
cp125-5m	DMAc

Tabelle 53: Anhang I zu Abschnitt 5.3.7 – Übersicht aller Probenamen der PVDF P115
Homopolymere mit ihren jeweiligen Lösemitteln

Probenname	$c(\text{CaCl}_2)$ des Fällungsmittels MeOH / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$F(\alpha)$ / %	$F(\beta)$ / %	$F(\gamma)$ / %
cp50pH0CaCl2	$1.0\cdot 10^0$	17.0	83.0	0.0
cp60pH1.25-CaCl2-0.056	$5.6\cdot 10^{-1}$	43.3	60.2	3.9
cp61pH1.5-CaCl2-0.032	$3.2\cdot 10^{-1}$	43.0	33.4	23.6

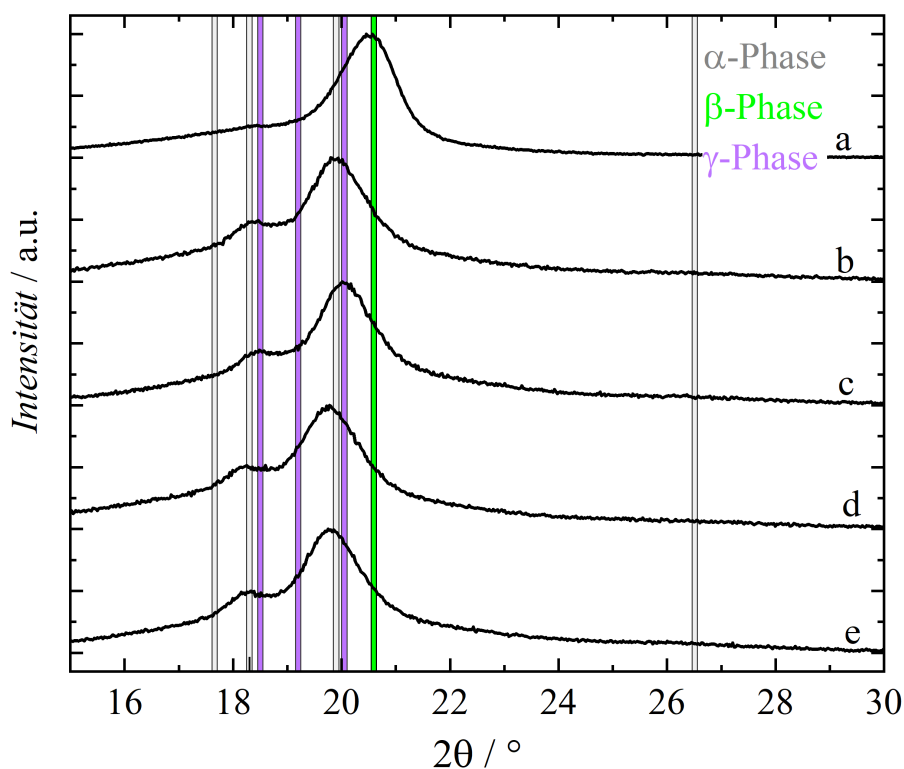


Abbildung 90: Anhang II zu Abschnitt 5.3.7 – XRD des PVDF Homopolymers nach dem tropfenweisen Fällern in MeOH mit $1.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl (a) und dem Versprühen mit dem Atomizer in MeOH mit $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl (b), in MeOH mit $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 (c), in MeOH mit $0.056\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 (d) und in MeOH mit $0.032\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 (e).

Umrechnungen:

Um Blends und Blockcopolymere miteinander vergleichen zu können, müssen diese dieselbe Einheit aufweisen. Für Blockcopolymere kann das molare Verhältnis $n(X)/n(VDF)$ aus den ^1H -NMR bestimmt werden und Polymerblends lassen sich besonders gut als Massenanteile ω herstellen. Um nun die Einheiten ineinander umzurechnen, wurden im Rahmen dieser Arbeit folgende Gleichungen aufgestellt:

$n(X)/n(VDF)$ in $\omega(X)$

Ziel ist es $n(X)/n(VDF)$ in Massenanteile ω umzurechnen. $n(X)/n(VDF)$ wird aus den ^1H -NMR nach Gleichung 7 bis Gleichung 9 erhalten. X steht in allen folgenden für ein beliebiges Monomer im Copolymer oder im Blend. Da es sich bei $n(X)/n(VDF)$ um ein Verhältnis handelt, gibt es mehr als eine mögliche Lösung, jedoch sind sie alle Vielfache voneinander. Eine mögliche Lösung ist für $n(VDF)$ 1 mol anzunehmen, dann ist $n(X)$ gleich dem Wert von $n(X)/n(VDF)$.

$$\omega(X) = \left(\frac{n(X) \cdot M(X)}{n(VDF) \cdot M(VDF) + n(X) \cdot M(X)} \right) \cdot 100 \% \quad \text{Gleichung 21}$$

$$\omega(VDF) = 100 \% - \omega(X) \quad \text{Gleichung 22}$$

$\omega(X)$: Massenanteil der Komponente X / Gew.-%

n : Stoffmenge / mol

M : Molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$M(VDF)$: $64.03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$M(MMA)$: $100.12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$M(S)$: $104.15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$M(4VP)$: $105.14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Dieses würde für den Fall $n(S)/n(VDF) = 1.50$ bedeuten, dass eine mögliche Lösung $n(S) = 1.50$ mol und $n(VDF) = 1.00$ mol ist und sich somit folgende Massenanteile für Styrol und PVDF in Gew.-% ergeben:

$$\omega(S) = \left(\frac{1.50 \text{ mol} \cdot 104.15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.00 \text{ mol} \cdot 64.03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 1.50 \text{ mol} \cdot 104.15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \right) \cdot 100 \%$$

$$= 70.9 \%$$

Dementsprechend ist $\omega(VDF) = 100 - 70.9 \text{ Gew.}\%$

$$= 29.1 \text{ Gew.}\%$$

$\omega(X)$ in $n(X)/n(VDF)$

Ziel ist es, die Massenanteile in das zugehörige molare Verhältnis umzurechnen, um vergleichbare Werte zu erhalten. Aus der zuvor bestimmten Gleichung 21 kann durch Umstellen Gleichung 23 erhalten werden.

$$n(X)/n(VDF) = \frac{\frac{\omega(X)}{100} \cdot M(VDF)}{\left(1 - \frac{\omega(X)}{100}\right) \cdot M(X)} \quad \text{Gleichung 23}$$

$\omega(X)$ in Volumenanteil $\varphi(X)$

Ausgehend von den Massenanteilen des anderen Polymers in einem beliebigen Gemisch von PVDF mit einem anderen Polymer, lässt sich der Volumenanteil dieses Polymers nach Gleichung 24 bestimmen.

$$\varphi(X) = \frac{\omega(X) \cdot \rho(PVDF)}{\omega(X) \cdot \rho(PVDF) + \omega(PVDF) \cdot \rho(X)} \quad \text{Gleichung 24}$$

$$\rho: \text{Dichte} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\rho(PVDF): 1.78 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\rho(PMMA): 1.18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\rho(PS): 1.05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\rho(P4VP): 1.15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$